JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 42.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des zweiundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(11. Juni 1890.)

Seite

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen. (Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. v. Meyer.)

VI. R. Schwarze: Zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen 1

Arthur Michael: Bemerkungen zu der Abhandlung von Goldschmidt und Meissler über „Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen“ . . . 19

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXIII. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Naphtalins 24

LXIV. C. Willgerodt: Die Reductionsstufen der Nitrogruppe bei Reduction von Nitroazokörpern mit alkoholischem Schwefelammonium 49

Joh. Fromme: Eukairit aus Argentinien 57

C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Stereochemie isomerer Stickstoffverbindungen 63

Zweites und drittes Heft.

(12. Juli 1890.)

R. Otto u. G. Holst: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der Pyrocinchonsäure, α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und α-Dichlorpropionsäure, sowie auf das Chlorid der Pyrocinchonsäure . . 65

W. Buddéus: Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid bei Gegenwart von Aethyläther . . . 82

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXV. Ad. Claus u. Runschke: Ueber die Ortsbestimmung des durch directe Chlorirung entstehenden (4—6) Dichlormetaxylols und über einige Derivate desselben 110

LXVI. C. Willgerodt u. B. Hermann: Ueber Derivate des o-p-Dinitrophenylphenylhydrazins 126

Fr. Kehrmann: Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Process 134

Al. Faworsky: Ueber das Dimethylacetylen und dessen Tetrabromid 143

Al. Faworsky u. C. Debout: Ueber geometrische Isomerie der Bromderivate des Pseudobutylens 149

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

1. M. Schmidt: Zur Kenntniss der Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosoverbindungen 156
2. W. Knebel: Ueber Abkömmlinge des Salols . . . 158
3. J. T. Carrick: Ueber ein Produkt der Condensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd 159

Viertes und fünftes Heft.

(5. August 1890.)

J. U. Nef: Die Constitution des Benzochinons 161

E. Bamberger: Ueber die Constitution des Naphtalins. (Entgegnung auf die gleichbetitelte Abhandlung des Hrn. Claus) 188

S. M. Joergensen: Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. II. 206

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXVII. Ad. Claus u. H. Howitz: Ueber die Halogenalkylate von o-Oxychinolin und p-Oxychinolin 222

LXVIII. Ad. Claus u. Ad. Welter: Ueber gebromte Derivate des Chinolins. (II. Mittheilung) 233

F. Stohmann: **Calorimetrische Untersuchungen.**

21. Abhandlung: F. Stohmann: Ueber die Beziehungen der Wärmewerthe der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe 248

Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols 260

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

4. E. v. Meyer: Benzoylderivate des Acetonitrils . . . 267
5. E. v. Meyer: Ueber eine Fehlerquelle bei Schwefelsäure-Bestimmungen 270

Seite

E. Franke: Ueber Benzolsulfon-o-amidobenzamid und dessen Anhydrid. (Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige) 271

Sechstes und siebentes Heft.

(10. September 1890.)

Å. G. Ekstrand: **Zur Kenntniss der Naphtoësäuren:** Derivate der β-Naphtoësäure I. 273

R. Schneider: Ueber das Verhalten des Kalium-Thalliumsulfids gegen Wasserstoff und über einige Eigenschaften dieser Verbindung 305

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXIX. Ad. Claus u. P. Heermann: Zur Kenntniss der Tribromchinoline 327

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

II. L. H. Dehoff: Ueber Nitro- und Chlorderivate des β-Methyl-δ-Oxychinazolins 346

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

22. Abhandlung: F. Stohmann u. H. Langbein: Ueber die Fette und einige Fettsäuren 361

L. Lederer: Eine neue Synthese von Indigo 383

Derselbe: Ueber β-Brompropionaldehyd u. β-Brompropionsäure 384

Achtes und neuntes Heft.

(9. October 1890.)

C. Amthor u. G. Müller: Ueber Terpenylsäure und deren trockene Destillation 385

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

1. C. Stoehr: Ueber Strychnin 399
2. L. Behrend u. C. Stoehr: Ueber Brucin 415
3. C. Stoer: Ueber α-Picolin und α-Isobutylenpicolin . 420
4. A. Heuser u. C. Stoehr: Ueber methylirte Dipyridyle (I. Abhandlung) 429

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

1. St. v. Chelmicki: Beitrag zur Kenntniss des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols . . 440
2. P. Seidel: Ueber einige Derivate aus den Reihen des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols 445

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXX. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins 458

P. C. Freer: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton 470

Zehntes Heft.

(7. November 1890.)

R. Krüger: Ueber einige Derivate der Melidoessigsäure . . 473

G. Gustavson: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Trimethylen 495

Derselbe: Ueber die Ursachen der Reaction in Gegenwart von Chlor- und Bromaluminium 501

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXI. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fett-aromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat 508

LXXII. Ad. Claus u. H. Tersteegen: Zur Kenntniss der Methylketone des Naphtalins 517

K. Heumann: Synthese des Indigos mittelst Phenylglycin . 520

Elftes Heft.

(27. November 1890.)

Th. Curtius u. H. Schulz: Ueber Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums 521

A. Deninger: Nitrirung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure 550

R. Schneider: Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend 553

L. Lederer: Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure . . 565

R. Schmitt: Ueber die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl 568

Berichtigungen 569

Register 570

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

VI. Abhandlung.[1])

Zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen;

von

Reinhold Schwarze.

Mit dem Jahre 1847, in welchem Kolbe und Frankland das Kyanäthin entdeckten, war der chemischen Forschung ein neues Gebiet eröffnet, welches in der Folge ausgiebig bearbeitet wurde. Ausser dieser Entstehungsweise der Kyanalkine gelang es E. v. Meyer, andere Methoden aufzufinden, Kyanalkine aus Nitrilen darzustellen, so durch Erhitzen dieser mit der Natriumverbindung eines dimolekularen Cyanides[2]); auch beobachtete er, dass Propionitril durch Einwirkung von Natriumäthylat bei 130° zu Kyanäthin polymerisirt wird.[3]) Auf seine Veranlassung unternahm ich die Untersuchung dieser letzteren Bildungsweise von Kyanalkinen. Bezüglich der Benennung dieser und zugehöriger Verbindungen sei bemerkt, dass, nachdem die Constitution derselben aufgeklärt ist[4]), an Stelle der alten willkürlichen Bezeichnungen die rationellen gebraucht werden sollen.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **38**, 336; **39**, 188, 230 ff.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 412 u. **39**, 195.

[3]) Das. **38**, 584.

[4]) Das. **39**, 262.

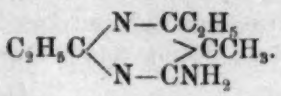
Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Nitrile.

Natriumäthylat und Nitrile.

1. Natriumäthylat und Propionitril.

7 Grm. Natriumäthylat wurden mit reichlich 17 Grm. Propionitril, d. i. auf ein Molekül Aethylat drei Moleküle Nitril, im Rohre eingeschlossen und im Paraffinbade 3—4 Stunden auf 130° erhitzt. Dass dabei eine Reaction stattgefunden hatte, erkannte man an dem Rohrinhalte. Die Flüssigkeit war verschwunden; an ihrer Stelle befand sich eine gelbe, glasige Masse. Geringe Mengen von Ammoniakgas hatten im Rohr einen mässigen Druck erzeugt. Das Produkt, zwar hart, war mit einer klebrigen Substanz durchsetzt. Um diese zu entfernen, wurde der zerstossene Rohrinhalt mit Aether (absolut) durchgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten Propionitril und etwas Natriumäthylat hinterliess. Zur Untersuchung, ob und wie viel Cyannatrium sich bei der Reaction gebildet habe, wurde die durch Aether gereinigte Masse mit Wasser digerirt, welches ungefähr die Hälfte von letzterer löste. Auf Zusatz von Silbernitrat und der genügenden Menge Salpetersäure zu 100 Ccm. des Filtrates fiel zuerst ein reichlicher Niederschlag von Silberoxyd aus, welches nach einigem Stehen auf einem mässig warmen Wasserbade fast vollständig verschwand. Das zurückbleibende Cyansilber wurde gewogen. 100 Ccm. enthielten 0,0700 Grm. Cyansilber, 250 Ccm., d. i. das ganze Filtrat, demnach 0,1750 Grm. AgCN = 0,0360 Grm. CN oder 4 % des im Aethylcyanid vorhanden gewesenen Cyans. Man muss daher annehmen, dass die Umsetzung anders erfolgt ist, als durch Einwirkung von Natrium auf Propionitril, wobei stets Cyannatrium in grosser Menge gebildet wird.

Der von Aether und Wasser nicht angegriffene Theil des Rohrinhaltes, leicht löslich in heissem absoluten Alkohol, hatte nach einmaligem Umkrystallisiren ein Gewicht von rund 12 Grm. Diese Ausbeute entspricht 66 % von dem in Reaction getretenen Propionitril. Die Krystalle, rhombische Täfelchen oder schräg abgeschnittene Prismen, zeigten den Schmelzpunkt 190°. Dies, sowie eine Analyse derselben charakterisiren die vorliegende Verbindung als Amidomethyldiäthylmiazin (Kyanäthin):



0,1113 Grm. gaben bei 20° und dem Barometerstand von 748 Mm. 25,2 Ccm. N.

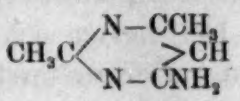
Verbrennung. 0,1678 Grm. lieferten 0,4020 Grm. CO_2 und 0,1409 Grm. H_2O. Für $C_9H_{15}N_3$ sind

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,45	65,34 %
H	9,09	9,33 „
N	25,46	25,48 „.

Mindestens zwei Drittel des angewandten Cyanäthyls sind also polymerisirt worden. Das letzte Drittel hat sich der Umsetzung entzogen. Mit dem unveränderten Natriumäthylat gemischt, umhüllt es als zähe schmierige Masse die entstandene Base. Die Reaction war demnach eine begrenzte.

2. Natriumäthylat und Acetonitril.

In einem Rohre wurden 6 Grm. Acetonitril und 10 Grm. Natriumäthylat — je ein Molekül — ungefähr drei Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten sass eine gelb gefärbte feste Masse, die noch mit Flüssigkeit durchtränkt zu sein schien, in dem Rohre, welches sich ohne Druck öffnete. Der Inhalt wurde zerrieben und längere Zeit mit Aether (absolut) überschichtet, um das unzersetzte Methylcyanid auszuziehen. Da eventuell gebildetes Amidodimethylmiazin (Kyanmethin) sowohl in Wasser, als auch in Alkohol leicht löslich ist, wurde das vom Aether befreite und zwischen Papier getrocknete Produkt mit Salzsäure behandelt und darauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt. Der Verdampfungsrückstand wurde mit Benzol oder absolutem Alkohol gekocht, aus denen sich eine gelbbraune, nicht-deutlich krystallisirte Masse abschied. Abwechselndes Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol lieferte die Verbindung rein, in Gestalt farbloser Krystalle von prismatischem Habitus, Schmelzpunkt 181°. Stickstoffbestimmung und Verbrennung bewiesen, dass der gebildete Körper in der That Kyanmethin, also Amidodimethylmiazin:

 ist.

Es gaben: 0,1054 Grm. bei 22° und 749 Mm. Druck 32,3 Ccm. N und 0,1709 Grm. 0,3654 Grm. CO_2 u. 0,1169 Grm. H_2O. Für $C_6H_9N_3$ sind

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,54	58,31 %
H	7,32	7,60 „
N	34,14	34,19 „.

Die Ausbeute betrug 2,1 Grm. oder 35 % des angewandten Acetonitriles, ist also geringer als die an Amidomethyldiäthylmiazin.

Eine Bildung von Cyannatrium war nicht zu constatiren.

3. Natriumäthylat und Isopropylcyanid.

12 Grm. Isopropylcyanid und 4 Grm. Natriumäthylat (Molekularverhältniss 3:1) wurden im zugeschmolzenen Rohre einer Temperatur von 140° ausgesetzt. Dieselbe, als zur Herbeiführung einer Reaction ungenügend, musste auf 160°—170° gesteigert werden, wobei das Gemisch fest wurde. Zog man das Produkt mit absolutem Aether aus, so erhielt man nach dessen Verdunsten einen grauen, etwas krystallinischen Rückstand, der sich in Wasser löste (Alkoholat?), mit Ausnahme einer braunen, öligen Substanz, die zum grössten Theil aus unreinem Cyanid bestand. Fügte man zu dem von Aether nicht aufgenommenen Produkt Wasser, so trat unter Erwärmung vollständige Lösung ein, zum Zeichen, dass sich eine Reaction in der erwarteten Weise nicht vollzogen hatte. Die stark alkalische Lösung, frei von Cyannatrium, wurde mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Neben Chlornatrium hinterblieb noch eine übel nach Isobuttersäure riechende Masse. Dem brenzlichen Geruche auf erhitztem Platinblech nach zu urtheilen, musste dieselbe einen stickstoffhaltigen Körper enthalten, den zu isoliren jedoch nicht gelang. Wie zu erwarten, hatte sich das Isopropylcyanid nicht zu einem entsprechenden Kyanalkin polymerisirt.

4. Natriumäthylat und Propylcyanid.

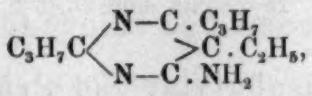
Zur Umsetzung von Butyronitril (15 Grm.) und Natriumäthylat (7 Grm.) war eine Temperatur von 170° erforderlich: nach Erhitzen auf 130°—140° liessen sich 11 Grm. unzersetztes Propylcyanid abdestilliren. Der erstarrte Rohrinhalt wurde

nach Befreiung von noch anhaftendem Butyronitril (5 Grm.) in Wasser eingetragen. Das Alkoholat ging in Lösung, während ein weisser Körper von etwas eigenthümlichem Geruche zurückblieb. Aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte er feine prismatische Nadeln vom Schmelzp. 115°.

Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1010 Grm. lieferten bei 18° u. 742 Mm. Druck 18,2 Ccm. = 20,31 % N.

Diese Daten wurden zum Beweise für genügend erachtet, dass die vorliegende Verbindung identisch ist mit dem von E. von Meyer[1]) und Wache[2]) auf andere Weise dargestellten Kyanpropin, Amidoäthyldipropylmiazin



welches 20,29 % Stickstoff enthält. Die Ausbeute betrug 27 %—28 %.

Natriummethylat und Nitrile.

1. Natriummethylat und Acetonitril.

In einem Rohr wurden 5,5 Grm. Methylat und 15 Grm. Acetonitril ungefähr 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten waren beide Reagentien zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrt, von welcher sich nur eine ganz geringe Menge von Methylcyanid abdestilliren liess. Das Produkt wurde gut zerkleinert und etliche Stunden mit reinem Benzol ausgekocht. Aus demselben schieden sich beim Erkalten prächtige Krystalle, rhombische Tafeln, ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol die Schmelztemperatur 181° besassen. Die Stickstoffbestimmung liess keinen Zweifel, dass das Cyanmethyl zu Amidodimethylmiazin polymerisirt war.

Bei 21° und 745 Mm. Druck gaben 0,1075 Grm. 33 Ccm. = 34,24 % N. Berechnet sind 34,14 %.

Die Ausbeute betrug etwa 62 %.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 398. [2]) Das. 39, 246.

2. Natriummethylat und Propionitril.

Natriummethylat und Propionitril verlangen zu ihrer Umsetzung eine Temperatur von 160°. Der Rohrinhalt, glasig und gelb gefärbt, wurde wie bei den vorhergehenden Versuchen behandelt. Amidomethyldiäthylmiazin, welches sich aus absolutem Alkohol in rhombischen Täfelchen mit dem Schmelzp. 190° ausschied, hatte sich zwar gebildet, jedoch nicht in der Menge, die man erhielt, als die Alkyle des Cyanides und des Alkoholates gleich waren.

Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat: 0,1406 Grm. lieferten bei einer Temperatur von 20° und dem Barometerstand 751 Mm. 23,6 Ccm. = 25,50 % N. Berechnet sind 25,46 %.

Natriumisobutylat und Propionitril.

12 Grm. Propionitril und 7 Grm. Natriumisobutylat setzten sich bei 130°—160° nicht um, wohl aber bei 190°. Im Rohr, in welchem starker Druck, herrührend von Ammoniakgas, herrschte, befand sich eine krystallinische, schmutzig grüne Masse. Dieselbe wurde zerstossen und mit absolutem Aether längere Zeit digerirt. Nach dem Absaugen des letzteren trug man den festen Rückstand, welcher einen eigenthümlich starken, Kopfschmerzen erzeugenden Geruch besass, in Wasser ein. Bei Destillation mit Wasserdämpfen ging ein hellgelbes Oel über, während im Kolben ein fester Körper zurückblieb, welcher sich, gereinigt, als Amidomethyldiäthylmiazin (Kyanäthin) erwies. Das Oel, von charakteristischem Geruche, löste sich leicht in Salzsäure, schwer in Wasser; die wässrige Lösung trübte sich beim Erwärmen, ein Verhalten, wie es manche Basen zeigen. Mit Quecksilberchlorid sowie mit Silbernitrat bildet das Oel amorphe Doppelsalze. Mit Platinchlorid konnte ein Platindoppelsalz in gelbrothen Nadeln, die sich zu sternförmigen Gebilden vereinigten, erhalten werden.

Dieses Salz, ohne Krystallwasser, hatte folgenden Stickstoff- und Platingehalt: 0,1434 Grm. gaben bei 751 Mm. Druck und 16° 14 Ccm. = 11,34 % N und 0,0374 Grm. = 26,08 % Pt.

Da das Platindoppelsalz des Amidomethyldiäthylmiazins 11,36 % N und 26,25 % Pt enthält, so ist es möglich, dass in dem Oel ein dem Amidomethyldiäthylmiazin isomerer Körper

vorliegt. Für eine Verbrennung war nicht genug Material mehr vorhanden. Um dies zu gewinnen, wurde der gleiche Versuch mit 35 Grm. Propionitril und 22 Grm. Natriumisobutylat wiederholt. An Amidomethyldiäthylmiazin erhielt man hierbei eine Ausbeute von 21%. Das auf dieselbe Weise wie oben gewonnene und gereinigte Oel zersetzte sich beim Erwärmen an der Luft. Beim Destilliren im luftverdünnten Raume ging von 97°—113° eine farblose Flüssigkeit über; gleichzeitig setzte sich aber in der Vorlage ein fester, schwach gelb gefärbter Körper ab. Auf eine nähere Untersuchung dieser Produkte konnte ich wegen ihrer geringen Menge vorläufig nicht eingehen.

Natriumphenolat und Propionitril.

Frisch bereitetes, trockenes Natriumphenolat, mit Cyanäthyl im Rohr eingeschlossen, wurde auf 170°—180°, 200° und, da man auch bei dieser Temperatur keine Veränderung bemerkte, auf 230° – 240° erhitzt. Das Rohr zeigte mit seinem rothgefärbten, halbfest erscheinenden Inhalte beim Oeffnen keinen Druck. Schüttelte man das Produkt mit absolutem Aether aus, so hinterblieb eine teigige, in Wasser vollständig lösliche Masse. Die Lösung, stark alkalisch, schied auf Zusatz von Salzsäure reichlich Phenol ab. Entfernte man dies mit Aether, so konnte im Rückstande ausser Chlornatrium kein anderer Bestandtheil nachgewiesen werden. Der Aetherauszug des Rohres enthielt neben etwas Natriumphenolat nur Propionitril. Noch verschiedene andere Versuche mit wechselnden Mengen von Phenolat und Nitril gaben bei niedrigen wie hohen Temperaturen niemals Amidomethyldiäthylmiazin. Damit dürfte der Beweis geliefert sein, dass Phenolate auf Cyanide nicht polymerisirend wirken. Ein gleiches Ergebniss hatte der Versuch mit Nitrophenolkalium und Propionitril, welche in verschiedenen Molekularverhältnissen gemischt und Temperaturen von 170°—250° ausgesetzt wurden, ohne dass sich die Reagentien im geringsten veränderten.

Die Untersuchung, ob Chlorwasserstoffgas eine polymerisirende Wirkung auf Nitrile ausüben könne, lieferte gleichfalls ein negatives Resultat. Bei 130°—180° trat eine Reac-

tion im Rohre niemals ein. Nur soviel wurde festgestellt, dass Propionitril bei -10^0 bis -20^0 zwei Moleküle gasförmige Salzsäure aufnimmt, welche sich nur anzulagern scheinen.[1])

Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Propionitril und Benzonitril.

Ein Rohr wurde mit Natriumäthylat, Propionitril und Benzonitril zunächst im Molekularverhältniss 1 : 1 : 1, dann aber, da dieses ungünstig erschien, von 1 : 1 : 2 gefüllt und erhitzt. Zur Umsetzung war eine Temperatur von 180° erforderlich. Mit absolutem Aether befreite man das gelbe, krystallinische Reactionsprodukt von den Nitrilen (hauptsächlich Benzonitril) und mit Wasser vom Natriumäthylat. Der Rückstand, in heissem absoluten Alkohol löslich, krystallisirte aus demselben nur undeutlich und besass die Schmelztemperatur 150°—160°. Da verschiedene Krystallisationsversuche kein Produkt von constantem Schmelzpunkt lieferten, so löste man den Körper in Salzsäure. Nach dem Abfiltriren von geringen Mengen einer Verbindung von 230° – 240° Schmelzpunkt schied sich auf Ammoniakzusatz eine weisse, amorphe Masse ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, die Schmelztemperatur 162°—164° zeigte. Da das Material nicht ausreichte, um die Base reiner darzustellen, wiederholte man den Versuch bei der oben angegebenen Temperatur mit 4,8 Grm. Propionitril, 9 Grm. Benzonitril, je zwei Moleküle, und 4 Grm. Natriumäthylat, $1^1/_3$ Molekül. Nach Beseitigung der unangegriffenen Ingredienzien, wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge die Base ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirte sie ebenfalls in ziemlich dicken rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 168° aus. Verbrennung und Stickstoffbestimmung charakterisirten den Körper als Amidomethyldiphenylmiazin

$$C_6H_5 . C\begin{cases} N-C . C_6H_5 \\ \\ N-C . NH_2 \end{cases} > C . CH_3,$$

dessen Constitution durch unten mitgetheilte Versuche endgültig festgestellt wurde.

---

[1]) Vergl. Ber. 18, 378.

0,1621 Grm. gaben 0,4649 Grm. CO_2 und 0,0882 Grm. H_2O. — 0,1770 Grm. lieferten bei 23° und 756 Mm. Druck 25,6 Ccm. N. Für $C_{17}H_{15}N_3$ sind

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,16	78,21 %
H	5,75	6,05 „
N	16,15	16,21 „.

Diese Base ist daher identisch mit der aus Natriumimidopropionylcyanäthyl und Benzonitril dargestellten.[1]) Ganz kleine Quantitäten derselben befanden sich noch im ätherischen Auszug des Rohres, im wässrigen ausserdem ein Körper vom Schmelzp. 114°—135°, welcher mit NaOH Ammoniak entwickelte. Die nähere Untersuchung kennzeichnete ihn als unreines Benzamid. Dass sich dies leicht bildet, wenn geringe Mengen Wassers zur Reactionsmasse treten, beweist Folgendes. Ein Rohr, wie oben beschickt und erhitzt, war beim Oeffnen frei von Ammoniak. Letzteres entwickelte sich aber allmählich beim Stehen des Produktes an der Luft. Als dasselbe, nach vorausgegangener Behandlung mit Aether und Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde, erhielt man eine erhebliche Quantität glänzender Blättchen vom Schmelzp. 126°.

0,1234 Grm. gaben bei 15° und 746 Mm. Druck 12,6 Ccm. = 11,74% Stickstoff. Benzamid enthält 11,57%.

Die Ausbeute an Amidobase war daneben verschwindend.

Wie bei allen vorangehenden Versuchen mit Alkoholaten, konnte auch bei dem eben besprochenen eine Bildung von Cyannatrium nicht nachgewiesen werden. Da derselbe überhaupt keine besonders günstigen Resultate lieferte, selbst wenn man den Rohrinhalt vor dem Zutritt von Wasser bewahrte, wurde versucht, durch directe Einwirkung von Natrium auf Gemische von Nitrilen polymere Verbindungen darzustellen.

Einwirkung von Natrium auf Gemische von Nitrilen.

1. Natrium, Propionitril und Benzonitril.

In eine völlig trockne Retorte, mit Rückflusskühler versehen, wurden 11 Grm. Propionitril, gemischt mit 20,5 Grm. Benzonitril, gebracht und dazu schnell in dünnen Scheiben

[1]) E. v. Meyer: dies. Journ. [2] 39, 195 u. 40, 303.

4 Grm. Natrium — im Molekularverhältniss 1:1:1 — gegeben. Der Rückflusskühler war durch Quecksilber von der Luft abgesperrt, damit sich die Reaction unter Druck vollzöge. Letztere trat von selbst ein und wurde nach und nach unter bedeutender Wärme- und Gasentwicklung heftig. Dabei umsäumten sich die Natriumstücke mit hellrothen Rändern, die sich allmählich über alle Flächen ausbreiteten. Der Retorteninhalt färbte sich dunkler, bis er zuletzt völlig braunroth geworden war. Durch Schütteln sorgte man dafür, dass die sich bildenden Krusten von den Natriumscheiben abbröckelten, damit das noch unangegriffene Metall auf die Cyanide wirken konnte. Nach ungefähr drei Stunden schien die Umsetzung beendet zu sein. Der Boden der Retorte, war mit einer festen Masse bedeckt, auf und in welcher noch kleine Natriumkügelchen sassen. Beim Erhitzen schäumte zwar die Flüssigkeit, welche die Poren des Produktes noch erfüllte, empor, eine Veränderung trat aber nicht ein: die zurückgebliebenen Natriumkügelchen nahmen an Volumen nicht ab und blieben blank wie zuvor. Daher wurden im 220°—230° heissen Oelbade die unangegriffenen Nitrile abgetrieben, und nach dem Erkalten kleine Mengen absoluten Alkohols in die Retorte gegeben, um das unveränderte Natrium unschädlich zu machen. Nach längerem Stehen fügte man vorsichtig Wasser hinzu und filtrirte später ab. Der Rückstand war so hart, dass er sich nur unter Zerschlagen der Retorte aus derselben entfernen liess. Man kochte ihn deswegen unzerkleinert mit Alkohol solange, bis endlich Lösung eintrat. Aus derselben schieden sich rothgelbe, schräg abgeschnittene Prismen oder doppelseitig schräg abgeschnittene Pyramiden mit ziemlich langer Hauptaxe aus. Erst nach vier- bis fünfmaligem Kochen der weingeistigen Lösung mit Thierkohle erhielt man sie farblos mit dem constanten Schmelzp. 168°.

0,1644 Grm. lieferten bei 755 Mm. Druck und 21° 23,5 Ccm. Stickstoff und 0,1960 Grm. Substanz 0,5598 Grm. CO_2 und 0,1052 Grm. H_2O. Für $C_{17}H_{15}N_3$ sind

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,16	77,90 %
H	5,75	5,97 „
N	16,09	16,17 „.

Hierdurch dürfte die Identität dieses Körpers mit dem aus Propionitril, Benzonitril und Natriumäthylat gewonnenen Amidomethyldiphenylmiazin (s. oben) nachgewiesen sein.

Das salzsaure Salz dieser Verbindung ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich aber beim Reiben mit dem Glasstabe an den Gefässwandungen ab. Das schwefelsaure Salz, in Wasser ebenfalls reichlich löslich und ungemein hygroskopisch, krystallisirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in feinen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nädelchen aus.

0,3828 Grm. schwefelsaures Amidomethyldiphenylmiazin enthielten 0,2412 Grm. $BaSO_4$ = 0,10487 Grm. = 27,39 % H_2SO_4. Dem schwefelsauren Salz kommt demnach die Formel $C_{17}H_{15}N_3H_2SO_4$ zu, aus welcher 27,30% H_2SO_4 berechnet werden.

Chromsaure Salze. Amidomethyldiphenylmiazin wurde mit Wasser erhitzt und zum siedenden Gemisch, nach Zusatz etlicher Tropfen concentrirter Schwefelsäure, Kaliumbichromat im Ueberschuss gegeben. Sofort fiel ein leichtes mikrokrystallinisches, gelb gefärbtes Salz aus, welches abfiltrirt wurde. Kochte man das Filtrat noch längere Zeit mit etwas mehr Schwefelsäure, so erhielt man nach dessen Erkalten rothe, sternförmig angeordnete Krystallnadeln. Beide Chromsalze sind frei von Krystallwasser und nicht hygroskopisch. Ueber 110° zersetzen sie sich, wobei sich das gelbe schnell bräunt.

Es lieferten:

0,2342	Grm.	gelbes	Salz	0,0482	Grm.	= 20,58 %	Cr_2O_3
0,5458	„	rothes	„	0,1494	„	= 27,37 „	„
0,5490	„	„	„	0,1487	„	= 27,09 „	„

Das erste Chromsalz ist demnach das Dichromat

$$(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2Cr_2O_7$$

entsprechend 20,65 % Chromoxyd; dem anderen dürfte die Formel $(C_{17}H_{15}N_3)_4(H_2Cr_2O_7)_3$ zukommen, welcher 26,98 % Cr_2O_3 entsprechen.

Das Platindoppelsalz, von rother Farbe, besitzt, dem Dichromat analog, mikrokrystallinische Structur (vierseitige Täfelchen). Beim Einäschern schmilzt es zunächst, wird schwarz und beginnt an einer Stelle zu glimmen. Ohne sonderliche Rauchentwicklung setzt sich dies Glimmen von selbst bis zum Ende fort.

0,1173 Grm. gaben 0,0243 Grm. Platin. Das Doppelsalz:
$(C_{17}H_{15}N_3 . HCl)_2PtCl_4$
enthält 20,88% Pt. Gefunden sind 20,67%.

Oxymethyldiphenylmiazin, $C_6H_5 . C\begin{cases} N-C . C_6H_5 \\ \\ N-COH \end{cases} > CCH_3$.

1 Grm. der obigen Amidoverbindung wurde in 3—4 Grm. Eisessig gelöst, diese Lösung mit salpetriger Säure gesättigt, und hierauf die grün gewordene, anfangs farblose Flüssigkeit in Wasser gegossen. Dabei schieden sich dicke, weisse, wollige Flocken ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter dem Mikroskop als seideglänzende, lange, dünne Nädelchen erschienen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung liegt bei 250°. Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1994 Grm. lieferten bei 23° u. 757 Mm. Druck 19,2 Ccm. = 10,80% N. Für $C_6H_5 . C\begin{cases} N-C . C_6H_5 \\ \\ N-C . OH \end{cases} > C . CH_3$ berechnet sich N = 10,69%.

Die gleiche Verbindung erhielt man noch auf eine andere Weise; die Base wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten war dasselbe mit einer klaren, gelbbraunen, etwas öligen Flüssigkeit und einer Anzahl gelbgefärbter, prismatischer Krystalle, deren Schmelztemperatur bei 80°—110° und 235°—255° lag, erfüllt. Kochte man die letzteren mit Na_2CO_3, so trat ein aromatischer, zu Thränen reizender Geruch auf. In Lösung ging nur ein Theil der Krystallmasse. Der unlösliche Theil schied, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, die charakteristischen feinen Nädelchen des Oxymethyldiphenylmiazins aus, deren Schmelzpunkt bei 250° lag. Zum Filtrat gab man Salzsäure und erhielt einen Niederschlag, welcher im Ueberschuss von HCl wieder verschwand. Der salzsäurefreien Lösung konnte durch Aether ein schmieriger Körper mit Benzoëharzgeruch entzogen werden, welcher in Ammoniak leicht löslich war. Nach der Entfernung des letzteren erzeugte Eisenchlorid jenen schmutzig fleischfarbenen Niederschlag, wie ihn Benzoësäure giebt. Ein anderer Theil der Natriumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure eingedampft. Dabei sublimirte ein Körper, dessen Menge zu einer

Schmelzpunktsbestimmung eben noch ausreichte. Die Schmelztemperatur lag bei 104°—106°. Wenn man berücksichtigt, dass der Schmelzpunkt der Benzoësäure durch kleine Verunreinigungen bedeutend herabgedrückt wird, könnte man deshalb wohl annehmen, dass das in geringer Quantität im Rohre entstandene Nebenprodukt Benzoësäure gewesen sei.

Der ziemlich schwerflüssige Rohrinhalt wurde in kaltes Wasser eingetragen. Die sich hierbei abscheidenden Flocken, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, besassen, zwischen Papier gepresst, ein schneeiges, asbestartiges Aussehen. Unter dem Mikroskop lösten sie sich zu einer Unzahl wirr durch einander liegender, äusserst dünner Nädelchen auf. Die Schmelztemperatur betrug 250°.

0,2020 Grm. entwickelten bei 25° und 756 Mm. Druck 19,6 Ccm. = 10,75 % Stickstoff. Für Oxymethyldiphenylmiazin sind 10,69 % N berechnet.

Die gleiche Verbindung hat bereits E. v. Meyer erhalten aus dem Umsetzungsprodukt von Benzonitril mit dem Natriumimidopropionylcyanäthyl.[1])

Löslichkeitsbestimmung des Amido- und des Oxymethyldiphenylmiazins:

Bei 20° nahmen 34,8900 Grm. absoluter Alkohol 0,6800 Grm. Amido- und bei gleicher Temperatur 28,1682 Grm. Alkohol 0,0238 Grm. Oxymiazin auf. Danach beträgt die Löslichkeit der Amidoverbindung, welche zuweilen übersättigte Lösungen bildet, 1 : 51,31, die der Oxyverbindung 1 : 1183,54; beide Löslichkeiten verhalten sich also wie 1 : 23½.

2. Natrium, Acetonitril und Benzonitril.

8,2 Grm. Acetonitril, 20,5 Grm. Benzonitril und 4,5 Grm. Natrium wurden in einer mit Rückflusskühler verbundenen und durch Quecksilber verschlossenen Retorte sich zunächst selbst überlassen. Die Reaction begann langsam und schritt zuerst träge weiter, bis sie sich nach 20—30 Minuten heftig und schnell vollzog, gleich darauf aber wieder erlahmte. Ohne grossen Erfolg versuchte man, den chemischen Process durch Erwärmen wieder anzufachen. Der zum grössten Theile fest gewordene Retorteninhalt färbte sich dadurch nur schwarz-

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 197 u. 40, 303.

braun. Beim Aufarbeiten desselben stellte sich die Ausbeute an der erwarteten Base als unbedeutend heraus. Günstige Resultate erzielte man bei Anwendung folgenden Verfahrens. Der ganze Apparat wurde mit trocknem Wasserstoffgas gefüllt und mit den Ingredienzien im Verhältniss 4:4:2—3 (Na) beschickt. Durch Schütteln leitete man die Reaction ein. Sobald sich dann aber nicht nur die Ränder, sondern auch die Flächen der Natriumstücke rötheten und die Wärmeentwicklung stieg, man daher annehmen konnte, dass die Umsetzung bald ganz energisch eintreten würde, wodurch die Natriumstücke jedoch sehr rasch so dicht inkrustirt werden, dass der grösste Theil des Metalls ausser Wirkung tritt, kühlte man die Retorte vorsichtig und unterhielt unter stetem kräftigen Schütteln eine Temperatur, bei welcher der chemische Process nur allmählich fortschritt. Später wurde die Abkühlung eingestellt und gelinde erwärmt, bis eine Veränderung des Retorteninhaltes nicht mehr zu constatiren war. Darauf befreite man letzteren, der mittlerweile hart und braunroth geworden war, im Oelbad von den noch anhaftenden Nitrilen und fügte nach dem Erkalten etwas absoluten Alkohol, darauf Wasser zum Produkte. Sehr zu empfehlen ist es, die Retorte wenigstens einen Tag lang mit Alkohol stehen zu lassen und die tropfenweise Wasserzugabe ebenso lange auszudehnen; denn die bei der Umsetzung sich bildenden Krusten legen sich so fest um das Natrium, dass der Alkohol den innern Metallkern nur äusserst schwierig und langsam zu erreichen vermag. Daher kam es auch, dass Retorten noch nach $1^1/_2$ tägigem Stehen beim Zufügen von Wasser plötzlich explodirten. War alles Natrium entfernt, so nahm man den Rückstand in heissem Alkohol auf, der eine braune dickflüssige Masse hinterliess. Da dieselbe nach mehreren Tagen, auch nach Behandlung mit verdünnten, kalten Säuren nicht fest werden wollte, so wurde sie in heisser Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung fällte Natronlauge eine dunkelgelbe, krystallinische Substanz. Durch öfteres Kochen mit Alkohol und Thierkohle, Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther, Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Nachwaschen der ausgeschiedenen Base mit wenig kaltem, erhielt man selbige nach und nach reiner. Die Krystalle haben die Form rhombischer Täfelchen, in denen theil-

weise die Diagonalen markirt waren. Vollständig liess sich die Verbindung von geringen, färbenden Bestandtheilen, welche den Schmelzpunkt entschieden beeinflussen, nicht befreien, auch die reinsten Krystalle hatten einen Stich in das Gelbliche; ihre Schmelztemperatur lag bei 120°—121°.

0,2066 Grm. gaben 0,5880 Grm. CO_2 und 0,1007 Grm. H_2O und 0,1864 Grm. bei 16° nnd 746 Mm. Druck 27,8 Ccm. Stickstoff. Die Base ist das erwartete Amidodiphenylmiazin: $C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} N-C . C_6H_5 \\ \quad\quad >CH \\ N-C . NH_2 \end{matrix}\right.$. Für $C_{16}H_{13}N_3$ sind

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,73	77,62 %
H	5,27	5,42 „
N	17,00	17,05 „.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe, leichte Flocken mikroskopischer Nädelchen.

0,2621 Grm. enthielten 0,0564 Grm. = 21,57 % Pt.

$(C_{16}H_{13}N_3 . HCl)_2PtCl_4$ hat an Platin einen Procentgehalt von 21,48 %.

Oxydiphenylmiazin. Amidodiphenylmiazin wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohre drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Die entstandene braungelbe, ölige Flüssigkeit schied, in kaltes Wasser eingetragen, dichte weisse Flocken ab, die sich unter dem Mikroskope zu langen, seideglänzenden, dünnen Nädelchen auflösten. Auch hier machte sich im Filtrate, besonders beim Erwärmen, ein aromatischer, an Styrol erinnernder Geruch bemerkbar. Die Quantität dieses Körpers war jedoch zu unbedeutend, als dass er sich fassen liesse. Die oben erhaltenen Flocken bildeten nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ein lockeres, wolliges Gewebe sehr feiner Nadeln mit dem Schmelzpunkt 281°.

0,1688 Grm. gaben bei 23° und 749 Mm. Druck 17,2 Ccm. = 11,31 % Stickstoff. $C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} N-C . C_6H_5 \\ \quad\quad >CH \\ N-C . OH \end{matrix}\right.$ enthält 11,29 % N.

Auf anderen Wegen haben dieses Oxydiphenylmiazin bereits E. v. Meyer[1]) und Pinner[2]) dargestellt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 304.

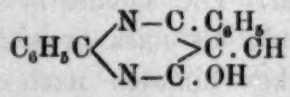
[2]) Ber. **22**, 1626.

Synthetische Versuche.

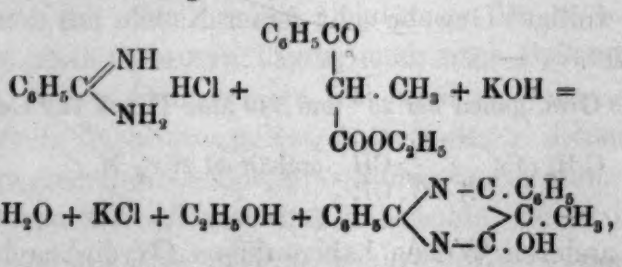
Um die Constitution der besprochenen Körper festzustellen, versuchte man, mit Hilfe der Pinner'schen Reaction, „Oxypyrimidine" von der Zusammensetzung der beschriebenen „Oxymiazine" zu erhalten. Eine Vergleichung beider musste dann die nöthigen Aufschlüsse geben. — Zur Gewinnung des Oxymethyldiphenylmiazins wurden zunächst Benzamidin und methylbenzoylessigsaures Aethyl dargestellt. 2,9 Grm. salzsaures Amidin, in der eben genügenden Menge Alkohols gelöst, und 5 Grm. jenes Esters versetzte man mit der berechneten Menge 10 procent. Kalilauge (13,6 Ccm.). Schon bei deren Eintragen entstand ein, wenn auch nur geringer, weisser, wolliger Niederschlag. Nach dreitägigem Stehen (ungefähr 15 Stunden bei 50°—60°, die übrige Zeit bei Zimmertemperatur) dampfte man ein. Dabei schied sich ein dichtes, strahliges, seideglänzendes Gewebe ab, welches sich mechanisch von den Rückständen trennen liess. Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol lieferte die Verbindung rein: Schmelzp. 250°. Eine Stickstoffbestimmung hatte das erwartete Resultat:

0,2233 Grm. lieferten bei 19° und 726 Mm. Druck 21,9 Ccm. = 10,76 % N. Berechnet sind 10,60 %.

Da nun diese Verbindung wegen der Darstellung aus den Componenten, Benzamidin und methylbenzoylessigsaures Aethyl, die Zusamensetzung:

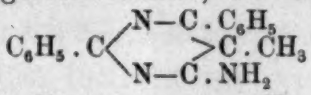


hat, gemäss der Bildungsweise:



auch nach ihrem äusseren Habitus, dem Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt, dem aus Natrium, Propionitril und Benzonitril erhaltenen Körper vollständig gleich ist, so ergiebt sich

auch für letzteren die oben angeführte Constitution. Daraus folgt, dass die Amidoverbindung, aus welcher das Oxymethyldiphenylmiazin dargestellt wurde, die Zusammensetzung



hat.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse von den Oxymiazinen wurden noch aus methylbenzoylessigsaurem Aethyl und Acet-, resp. Propionamidin Oxymethylphenylmethyl- und Oxymethylphenyläthylmiazin dargestellt. Während aber die Bereitung der Diphenylverbindung schon nach drei Tagen eine gute Ausbeute gegeben hatte, war die der Monophenylverbindungen noch nach achttägiger Wechselwirkung nicht befriedigend, und zwar die des Körpers mit den beiden Methylgruppen noch geringer als die desjenigen mit Methyl und Aethyl. Es wurde daher untersucht, ob sich die Reaction unter Druck besser vollzöge. Ein Rohr mit äquimolekularen Mengen von salzsaurem Acetamidin und Methylbenzoylessigester wurde Temperaturen von 110°, 140° und 190° ohne sichtbaren Erfolg ausgesetzt. Bei 240° war endlich eine Umsetzung eingetreten, jedoch nicht nach der erwarteten Richtung hin. Dem unter sehr hohem Druck stehenden Rohre entströmte beim Oeffnen ein höchst widerlich riechendes Gas. Ein anderes Rohr erhitzte man mit Propionamidin, Methylbenzoylessigäther und der berechneten Menge 10 procent. Kalilauge auf 150°—180°. Die Ausbeute an Oxymiazin ist jedoch keineswegs besser, als bei der gewöhnlichen Methode. Lässt man nämlich das Gemisch der drei Ingredienzien 8, 14 Tage und, wenn nöthig, noch länger stehen, so ist die Ausbeute an der gesuchten Oxyverbindung zufriedenstellend. Zur Reindarstellung wurde das Produkt mit Salzsäure angesäuert, ungefähr zur Hälfte eingeengt, darauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt und vollständig zur Trockne verdampft. Dem Rückstande entzog man mit Benzol das Oxymiazin und krystallisirte dasselbe aus absolutem Alkohol um. Der Schmelzpunkt von Methylphenylmethylmiazin wurde bei 175,5°, der von Methylphenyläthylmiazin bei 180°—181° gefunden.

Im Anschluss an diese Versuche wurden noch, um der Frage nach der Constitution des „Kyanmethäthins“ näher zu zu treten, Acetamidin und Propionylpropionsäureäthyläther mit

Kalilauge in der oben angegebenen Weise behandelt. Die erhaltene Verbindung, Oxymethyläthylmethylmiazin [1]) besitzt den Schmelzp. 167,5°.

0,0830 Grm. lieferten bei 753 Mm. und 26° 14 Ccm. = 18,57 % N. Berechnet sind 18,32 %.

Ueberblickt man die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche und ihre Ergebnisse, so drängen sich folgende Bemerkungen auf: Die Entstehung von Kyanalkinen aus Nitrilen und Natriumalkoholaten ist sowohl von der Natur der Nitrile als der Alkoholate abhängig. Wie zu erwarten war, sind nur primäre Alkylcyanide einer solchen Polymerisation fähig; am günstigsten verläuft die Reaction, wenn das zu dieser dienende Alkoholat dasselbe Alkyl enthält, wie das Nitril. Phenolate sind unfähig, die Umwandlung des Cyanäthyls und daher auch jedenfalls die anderer Cyanide in Kyanalkine zu bewirken.

Der nähere Mechanismus der Reaction entzieht sich noch der Kenntniss; muthmasslich werden zuerst Natriumderivate der Nitrile gebildet.

Natriummethylat und -äthylat zeigen sich auch fähig zur Polymerisation von Gemischen eines primären und eines tertiären Nitriles (CH_3CN, resp. $C_2H_5CN + C_6H_5CN$). Die hierbei entstehenden gemischten Kyanalkine werden leichter durch Einwirkung von Natrium auf jene Gemische erhalten.

War die Constitution dieser Basen auch nach Analogieschlüssen als wahrscheinlich erkannt, so wurde doch ein directer Beweis erstrebt und erbracht durch die Synthese der zugehörigen Oxyverbindungen auf dem von Pinner vorgezeichneten Wege.

Leipzig, im October 1889.

---

[1]) Vergl. E. v. Meyer, dies. Journ. 40, 304, auch 39, 267.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Goldschmidt und Meissler über „Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen;“

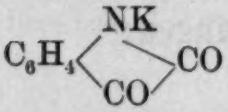
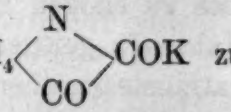
von

Arthur Michael.

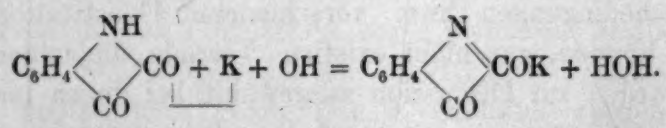
In der oben angeführten Arbeit[1]) werden Betrachtungen über Atomverschiebungen in organischen Verbindungen durch Einführung von Metall an Stelle von Wasserstoff angestellt, die mich zu einigen Bemerkungen veranlassen. Ich habe vor zwei Jahren[2]), gelegentlich einer Arbeit über die Constitution des Natracetessigäthers, solche Umlagerungen eingehend erörtert, und eine Hypothese aufgestellt, die mir noch jetzt als die einfachste Erklärung solcher Umlagerungen erscheint. Es ist wohl keinem Leser dieser Abhandlung entgangen, dass ich den Versuch gemacht habe, für die Erscheinung, welche man Tautomerie oder Desmotropie genannt hat, eine rationelle Erklärung zu geben, und dass nach meiner Ansicht die Desmotropie in dem Sinne, dass einer Verbindung unter den gleichen Reactionsbedingungen zwei verschiedene Constitutionen zukommen können, gar nicht existirt. Gerade diejenigen Reactionen wurden zur Discussion ausgewählt, bei denen man Desmotropie angenommen hat, und es wurde versucht, klar zu stellen, dass bei der Substitution eines Wasserstoffs durch Metall eine Atomumlagerung vor sich geht, so dass man es in dem Derivat eigentlich mit einem Körper von einer ganz verschiedenen Constitution zu thun hat.

Die Herren Goldschmidt und Meissler meinen in der Annahme[3]): „Bei Reactionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluss von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst“ eine einfachere Erklärung solcher Umlagerungen gewonnen zu haben; dieser Annahme vermag ich nicht zuzustimmen. Um

[1]) Ber. 1890, S. 253.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 473.
[3]) Ber. 1890, S. 257.

den Unterschied zwischen der Ansicht von Goldschmidt-Meissler und der meinigen klar zu stellen, nehme ich einen speciellen Fall, und zwar das Isatin. Nach meiner Hypothese[1]) entsteht aus Isatin und Kaliumhydrat zuerst die Verbindung  , ähnlich der Bildung von Metallderivaten bei Säureaniliden. Bei diesen ist das Metallderivat stabil, aber in dem zuerst gebildeten Isatinkalium ist der α-Sauerstoff wegen der negativen Gruppe C_6H_4—CO in weit negativerem Zustande vorhanden als der Sauerstoff der einfachen Säureanilide; dadurch wird eine Wanderung von Kalium zu Sauerstoff veranlasst, um die stabile Verbindung  zu bilden. Es wurde gezeigt, dass die Reactionen von Isatin und verwandten Körpern durch diese Hypothese erklärt werden, und dass die Resultate von Friedländer und Müller[2]) über Carbostyril nur durch eine ähnliche Annahme verständlich ist.

Nach der Hypothese von Goldschmidt und Meissler wird die Bildung von Isatinkalium durch folgende Gleichung erklärt:



Diese Forscher nehmen daher meine Constitutionen für Isatin und Isatinkalium an, erklären nur die Bildung der letzten Verbindung auf eine andere Weise.

Obwohl ich nicht verkenne, dass bei unseren jetzigen Kenntnissen eigentlich kein sicherer Beweis über den Vorgang bei der Bildung des Isatinkaliums möglich ist, so meine ich doch, dass meine Erklärung mehr in Analogie mit bekannten Thatsachen ist, als die von Goldschmidt und Meissler. Behandelt man C_6H_5—NHCOH mit Natronhydrat, so entsteht $C_6H_5NNaCOH$; Acetanilid giebt mit metallischem Natrium, sowie mit Natriumäthylat C_6H_5—NNaCO—CH_3. Man kann

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 512.
[2]) Ber. **1887**, S. 2009.

daher in Verbindungen, die analog dem Isatin sind, entweder mittelst Natriums, Natriumäthylats als auch Natronhydrats den Imidwasserstoff durch Metall ersetzen, und noch leichter sollte dies beim Isatin vor sich gehen, da in dieser Verbindung der Imidwasserstoff noch negativer ist. Will man die neuen Anschauungen über die Natur der Lösungen von Elektrolyten auf die betreffenden Reactionen anwenden, so scheint es mir mehr in Analogie mit bekannten Thatsachen zu sein, wenn man annimmt, dass in einer wässrigen Lösung von Kalihydrat und Isatin das eine Ion Kalium auf den Imidwasserstoff einwirkt, welcher Wasserstoff im Entstehungszustand sich mit Hydroxyl verbindet.

Die Verschiebung des Kaliums von Stickstoff zu Sauerstoff scheint mir unschwer begreiflich, abgesehen davon, dass Umlagerungen bei organischen Verbindungen sehr häufig vorkommen; und zwar ist man in Fällen, wo die an der Umlagerung theilnehmenden Affinitäten weit weniger energisch sind, als in dem besprochenen Falle, wohl berechtigt anzunehmen, dass die zuerst entstehende Verbindung $C_6H_4\langle^{NK}_{CO}\rangle CO$ sich zum Theil in die Ionen Kalium und $C_6H_4\langle^{N}_{CO}\rangle CO$ spaltet, und das Kalium sich nun mit dem α-Carbonylsauerstoff verbindet. Diese Processe wiederholen sich so lange, bis die Lösung nur $C_6H_4\langle^{N}_{CO}\rangle COK$ nnd die Ionen Kalium und $C_6H_4\langle^{N}_{CO}\rangle CO$ enthält.[1])

Umlagerungen, die sicherlich ähnlich dem Uebergang von

[1]) Ich bin (mit Hrn. Maisch) mit der Untersuchung des Isatins und anderer Derivate des Indigos beschäftigt. Es ist uns nicht gelungen, die Existenz von Hydroxyl im Isatin nachzuweisen, und obwohl wir es mit Acetylchlorid, sowie Phosphortrichlorid längere Zeit zum Sieden, und mit Benzoylchlorid stundenlang bis auf 100° erhitzt haben, blieb das Isatin unverändert. Wir werden über diese Versuche, sowie über das Verhalten von anderen Derivaten des Indigos gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin später berichten.

Isatin in Isatinkalium sind, kommen auch bei Natriumderivaten vor, welche direct durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung der betreffenden Verbindung entstehen, wie ich dies bei der Bildung des Natriumacetessigäthers zu beweisen gesucht habe[1]), und in solchen Fällen muss man eine Wanderung des Metalls annehmen. Meine Erklärung hat also den Vortheil, dass sie in allen Fällen eine einheitliche ist, während die Hypothese von Goldschmidt und Meissler sich nur auf die Wirkung von Alkalihydraten in Lösung bezieht, und man sich hier den Vorgang anders vorstellen muss, als wenn die Verbindung direct durch Einwirkung eines Metalls entsteht. Ich möchte hervorheben, dass zu der Erklärung der Erscheinung, die man Desmotropie genannt hat, die Hypothese von Goldschmidt und Meissler nichts Neues bringt, da man dies beim Lesen des theoretischen Theils ihrer Abhandlung kaum ersehen würde.

Goldschmidt und Meissler meinen, im Phenylcyanat ein Reagens gefunden zu haben, das den endgültigen Beweis für die Existenz von Hydroxyl in organischen Verbindungen liefern könne, eine Ansicht, der ich ebenfalls nicht zustimmen kann. Ob Phenylcyanat auf die Gruppe —OC—CH_2— einwirken könne, scheint mir von der Reactionsfähigkeit der Methylenwasserstoffe abzuhängen. Man kann sich leicht vorstellen, dass einer der Methylenwasserstoffe durch eine negative Gruppe derartig reactionsfähig wird, dass er sich gegen Phenylcyanat gerade wie der Hydroxylwasserstoff eines Alkohols verhält, daher der folgende Vorgang sich abspielt:

$$-OC-CH_2 + C_6H_5-NCO = C_6H_5NH-COOC-CH-$$

Wenn eine Verbindung, wie Phloroglucin gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin sich wie ein Keton verhält, aber beim Erhitzen mit Phenylcyanat die Reaction eines Alkohols zeigt, so werde ich nicht, wie Goldschmidt und Meisler[2]), nur auf die Phenylcyanatreaction Gewicht legen, sondern nach meiner Meinung ist das Phloroglucin in der Kälte wirklich

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 473.
[2]) Ber. 1890, 270.

ein Keton. Zur Erklärung seines Verhaltens gegen Phenylcyanat kann man entweder in dieser Verbindung annehmen, dass einer der Methylenwasserstoffe genügend reactiv ist, damit die Gruppe —OC—CH_2— wie hydroxylhaltig wirkt, oder dass unter Einwirkung der Hitze das ketonartige Phloroglucin in die Hydroxylform sich umlagert, eine Umlagerung, die gewiss durch die Gegenwart von Phenylcyanat begünstigt, vielleicht sogar bewirkt wird.

Es ist allerdings denkbar, wie Laar angenommen hat, dass in gewissen organischen Verbindungen ein derartig labiler Wasserstoff vorhanden ist, welcher seine Stelle fortwährend wechselt, aber eine solche Annahme ist durch keine Thatsache begründet, und fand ihren Ursprung nur darin, dass Laar die Bedingungen, unter welchen ein Körper zwei verschiedene Constitutionen zeigt, gar nicht berücksichtigt hat. Welchen Einfluss geringe Aenderungen in den Bedingungen auf die Constitution eines desmotropen Körpers haben können, zeigen die Versuche von Klason[1]), der wahrscheinlich gemacht hat, dass freier Rhodanwasserstoff oder die Säure bei Gegenwart einer starken Mineralsäure die Constitution HNCS besitzt, während schon Verbindungen, die so schwach basisch wirken wie Wasser, Alkohol oder Aether, die Umlagerung zu der Verbindung HSCN bewirken.

Die jetzige Aufgabe der Chemie, der Erscheinung der Desmotropie gegenüber, ist, zu ermitteln, unter welchen Verhältnissen die eine oder die andere Constitution des desmotropen Körpers stabil ist, sowie die Constitutionsänderungen festzustellen, welche ein solcher Körper beim Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch andere Atome oder Radicale erfährt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 129; **36**, 64.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXIII. Ueber die Constitution des Naphtalins;

von

Ad. Claus.

Unter dem Titel „Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme“ ist in dem letzten Heft von Liebig's Annalen Bd. 257, S. 1 ff., ein Aufsatz von Bamberger erschienen, in welchem derselbe aus den Resultaten seiner Untersuchungen über die Produkte, welche durch Addition von Wasserstoff zu gewissen aromatischen Verbindungen entstehen, allgemeine Schlussfolgerungen über die Constitution und die Natur der aromatischen Körper ableitet. — Die dabei entwickelten theoretischen Ansichten richten sich namentlich und speciell gegen die von mir aufgestellte Structurformel des Naphtalins, wie sie als einfachste Consequenz aus der Diagonalformel des Benzols mit centraler Bindung sich ableitet, und suchen diese Structurformel als den neuen Beobachtungen nicht entsprechend, resp. für die Erklärung derselben nicht zutreffend oder wenigstens nicht mehr ausreichend zu discreditiren! — Ob dieser Versuch ein glücklicher zu nennen ist, ob ihm bei richtiger Würdigung der Thatsachen und Verhältnisse überhaupt eine Berechtigung zugeschrieben werden kann, darüber werden die weiter unten folgenden eingehenden Betrachtungen ein Urtheil gestatten. Ich glaube, dasselbe wird dahin lauten, dass Beides nicht der Fall ist, dass im Gegentheil gerade für meine Anschauung von der Constitution des Naphtalinkernes bessere und schlagendere Belege auf experimentellem Wege kaum beigebracht, ja kaum gewünscht werden können, als sie sich aus den Arbeiten Bamberger's über die Addition von Wasserstoff zu den Naphtylaminen und den Naphtolen ergeben.

Ehe ich aber auf diesen Gegenstand im einzelnen eingehen kann, werde ich mich zuvor mit Hrn. Bamberger über einige Punkte von allgemeinerer Bedeutung auseinander

setzen müssen, ohne deren vorherige Klarstellung eine ruhige und sachliche Discussion nicht möglich ist.

Was zunächst die drei allgemeinen Sätze anbetrifft, welche sich — Satz I, S. 13, Satz II und III, S. 16 und 17 — in Bamberger's Abhandlung als die Schlussfolgerungen aus den experimentellen Beobachtungen ausgesprochen finden, so stimme ich denselben im Grossen und Ganzen bei bis auf einen Punkt: allerdings einen Punkt, der vielleicht gerade als eine der wichtigsten Grundlagen, wenn nicht die wichtigste Grundlage jeder weiteren Folgerung und Speculation erscheinen muss. — Die Erkenntniss, dass im Naphtalin und in seinen einfachen Derivaten — nämlich denen mit nur einwerthigen Substituenten — wirkliche Benzolfunctionen, oder besser gesagt, solche Eigenschaften, welche in den Reactionen der einfachen Benzolderivate als charakteristisch hervortreten, nicht bei allen Reactionen in der ganz gleichen, oder wenigsten nicht in ganz gleich prägnanter Weise zur Geltung kommen, ist — wenn auch nicht neu[1]) — so doch bisher nicht in so klarer und präciser Form zum Ausdruck gebracht, wie durch die neueren Untersuchungen Bambergers, und es ist ein unbestreitbares, nach meiner Schätzung hohes Verdienst dieser Arbeiten, zur Evidenz gezeigt zu haben, dass die Naphtalinderivate ihren specifischen Naphtalincharakter bei gewissen Reactionen einbüssen, und in Folge der unsymmetrischen Addition von vier Atomen Wasserstoff z. B. die Functionen einfacher Benzolverbindungen mit fetten Seitenketten annehmen. Für diese Verbindungen, die vornehmlich aus den Naphtylaminen und den Naphtolen dargestellt sind, hat auch nach meinem Urtheil Bamberger den überzeugenden Beweis geliefert, dass in ihnen sechs Kohlenstoffatome in Form eines Benzolkernes enthalten sein müssen, der mit allen seinen charakteristischen Benzolfunctionen für die

[1]) Vergl. Ad. Claus: „Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins", Ber. 15, 1409. Dort sage ich: „Es ist mehr als wahrscheinlich, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome functioniren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinn Kohlenstoffatomen fetter Bindung sich nähern!"

Reactionen der ganzen Verbindung in Effect tritt, während die anderen vier Kohlenstoffatome des Naphtalinkernes durch die Addition der vier Wasserstoffatome nicht nur in die Bindungsform einer Tetramethylenkette übergeführt werden, sondern auch die ausgesprochenen fetten Eigenschaften einer solchen (event. substituirten) erhalten und bei den sie betreffenden Reactionen deutlich in Erscheinung treten lassen. — Wie man hiernach sieht, stimme ich mit Bamberger's Ansichten, wie er sie in Satz II und in Satz III (S. 16 und 17) ausgesprochen hat, vollkommen überein; und auch von Satz I (S. 13) erkenne ich den ersten Theil, soweit er lautet:

„Im Naphtalin und in denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome nur einwerthig[1]) zur Bindung von Wasserstoff oder einwerthigen Substituenten desselben functionirt, existiren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist,"

rückhaltslos als richtig und unabweisbar an. Der weiteren Schlussfolgerung Bamberger's aber (zweiter Theil von Satz I):

„zu einem solchen aber dadurch wird, dass das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt."

muss ich, insofern sie doch offenbar den Sinn hat und wohl auch haben soll, dass dieser Benzolkern immer erst werden muss und also nicht schon im Naphtalinkern als solchem fertig gebildet vorhanden sein kann, — als einer durchaus willkürlichen und einseitigen Hypothese, die der scharfen Logik der übrigen Deduction nicht entspricht, entschieden entgegentreten!

Der Nachweis der Thatsache, dass das Naphtalin in seinem Verhalten die Functionen einer einfachen Benzolverbindung nicht in ganz unverändert ausgesprochener Weise zeigt, dass es also das Vorhandensein eines Benzolringes in seinem Kohlenstoffkern nicht ganz unzweideutig und direct durch seine Reactionen zu erkennen giebt, schliesst zunächst durchaus nicht die

[1]) Dieser Wortlaut giebt dem Sinn, den offenbar auch Bamberger meint, schärfer und präciser Ausdruck, als dieses seine Ausdrucksweise thut: Denn unter „denjenigen Derivaten, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwerthigen Radikalen verbunden ist" würde man schliesslich aueh die Tetrahydronaphtole etc. verstehen können!

Möglichkeit aus, dass doch ein in seiner Structur vollkommner Benzolring in seinem Kern vorhanden ist. Die Thatsache beweist vielmehr nur, dass entweder ein solcher nicht vorhanden ist, oder dass er, wenn vorhanden, an der vollen Entwicklung seiner gewöhnlichen Functionen verhindert wird. Ob sich für das letztere ein plausibler Grund ableiten, eine einfache Erklärung geben lässt, ist eine ganz andere Frage, deren Beantwortung jedenfalls nicht in das experimentelle Beweisgebiet der von Bamberger nachgewiesenen Vorgänge fällt, auf die ich übrigens weiter unten eingehender zurückkommen werde.

Für die Auffassung der Thatsache, dass in den Derivaten des Naphtalins nach gewissen Reactionen die Functionen eines Benzolringes erkenntlich werden, ergeben sich also die folgenden drei Möglichkeiten:

1. Der Naphtalinkern enthält einen Benzolring, und dieser bleibt bei der betreffenden Reaction als solcher unverändert, dagegen erleidet das andere System des Naphtalinkernes durch die Reaction eine Aenderung, in Folge deren der Grund wegfällt, welcher vorher die Aeusserung der Benzolfunctionen verhinderte.

2. Der Naphtalinkern enthält einen Benzolring; dieser wird aber durch die Reactionen angegriffen und verändert; und in Folge dessen bildet das andere System einen neuen Benzolring.

3. Der Naphtalinkern enthält keinen Benzolring, dann müssen in Folge der Reaction Aenderungen im einen System angenommen werden, welche den Uebergang des andern Systems in einen Benzolring gestatten.

Ob von diesen drei Möglichkeiten, wie ich allerdings glaube, schon an und für sich die erste eigentlich die nächstliegende ist, darüber lässt sich vielleicht streiten. Keinenfalls ist sie von vornherein ausgeschlossen: Und das nur den beiden letzten Möglichkeiten gemeinschaftliche Moment, dass nämlich der in den hydrogenisirten Naphtalinderivaten enthaltene Benzolring erst bei, oder in Folge der Wasserstoffaddition gebildet wird, ist demnach zweifellos nur ein „Kann“, nicht ein „Muss“! Für den oben citirten Schlusspassus von Satz I, wie ihn Bamberger S. 13 seiner Abhandlung aufgestellt hat, trifft dem-

nach das zu, was er selbst in der gleichen Abhandlung (S. 41 oben) über die Bedeutung einer Schlussfolgerung,

„die zutreffen kann, aber nicht zutreffen muss“

ausgesprochen hat, und der dort an eine Deduction von mir, freilich ganz ungerechtfertigt — denn ich habe niemals ein „Muss“ dieser Deduction[1]) auch nur angedeutet — angeknüpfte Vorwurf kommt also erst hier an seine richtige Adresse.

Ueber die Frage, ob überhaupt eins der beiden Kohlenstoffsysteme im Naphtalin ein Benzolkern sein könne, hat Bamberger bei Aufstellung des Satzes I (S. 13) direct jede Aeusserung vermieden: Später aber S. 43 verneint er sub II die Möglichkeit, dass im Naphtalin ein Benzolkern enthalten sein könne, ausdrücklich auf Grund seiner Annahme sub I, „dass das Molekül des Naphtalins symmetrisch sei.“

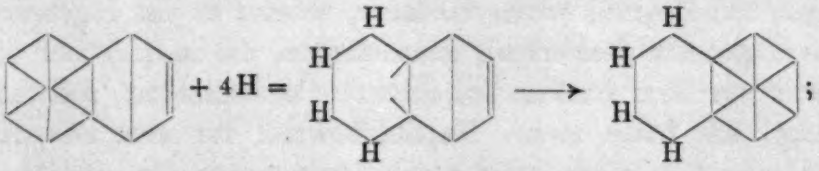
Ehe er aber die Frage nach der Symmetrie des Naphtalins überhaupt in die Betrachtung gezogen hat, nimmt Bamberger bei der Besprechung meiner Formel S. 14 einfach an, dass mit ihrer Zugrundelegung der Vorgang der Wasserstoffaddition nur so aufgefasst werden könnte, dass dieselbe sich an dem präexistirenden Benzolkern vollzöge; und diese Annahme wird offenbar einzig und allein nur deshalb gemacht, um der Bedingung:

„Der Benzolring entsteht erst in Folge der Veränderung“

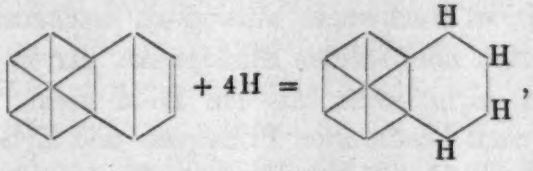
Genüge zu leisten. Wie es aber mit dieser Bedingung steht, dass sie an und für sich eine, geradezu auf die Möglichkeit beschränkte Hypothese ist, die nicht einmal auf einen besonderen Grad von Wahrscheinlichkeit Anspruch erheben kann, habe ich schon oben gezeigt. In diesem speciellen Fall aber bei Zugrundelegung meiner Formel hat sie eigentlich sogar die geringere Wahrscheinlichkeit für sich; und ich wüsste wirklich nicht einen einzigen Grund zu finden, der für meine Formel ein „Muss“ dieser Annahme zu rechtfertigen

[1]) In meiner von Bamberger angezogenen Abhandlung heisst es zum Schluss wörtlich Ber. **15**, S. 1411: „Es genügt mir vor der Hand, gezeigt zu haben, dass sich auch mit einer unsymmetrischen Structur des Naphtalinkernes diejenigen Reactionen einfach und ungezwungen in Einklang bringen lassen, welche bis jetzt als schlagende Beweise für die symmetrische Formel des Naphtalins angesehen wurden.“

im Stande wäre. — Wenn ich also auch der Art, wie Bamberger S. 14, im Anschluss an meine früheren Deductionen, den Vorgang der Addition an den Benzolkern, die Lösung des letzteren und die Bildung eines neuen Benzolkernes aus dem zweiten Ringsystem des Naphtalins erklärt, als meiner Auffassung vollkommen entsprechend beistimme; so ist damit — und das hebe ich hier nochmals ganz ausdrücklich hervor — für meine Naphtalinformel doch erst die eine, und zwar gerade die in gewissem Sinne ferner liegende Möglichkeit entwickelt, und wie der dieser entsprechende Vorgang in den folgenden drei Schemata seinen bildlichen Ausdruck findet:



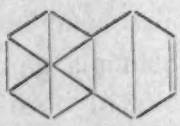
so werden die zwei nachstehenden Formelbilder:



genügen, um die, die zweite Möglichkeit repräsentirende, unzweifelhaft einfachere Reaction der Wasserstoffaufnahme zu erläutern.

Nach meiner Ansicht aber sind diese beiden Arten, in denen die Aufnahme der 4 Wasserstoffatome zur Bildung der charakteristischen Tetrahydronaphtalinderivate erklärt werden kann, nicht nur von theoretischem Interesse, sondern sie haben unmittelbar beide praktische Bedeutung derart, dass der thatsächliche Vorgang der Hydrirung je nach bestimmten Umständen und Verhältnissen bald ganz, oder vorzugsweise nach der einen, bald mehr oder weniger im Sinne der andern Möglichkeit verläuft. — Es wird nicht so schwierig sein, sich in den Gedanken hineinzufinden, dass diese Addition überhaupt nicht an die eine, oder an die andere Bindungsform, wie sie für die beiden Kohlenstoffringe des Naphtalinkernes meine Structurformel annimmt, resp. als Consequenz des Benzol-Diagonalschemas annehmen muss, geknüpft ist; und man

wird namentlich dann diese Auffassung recht einfach und plausibel finden, wenn man sich klar macht, dass der genetischen Ableitung des Naphtalinkernes aus 2 Benzolringen[1]) nach eigentlich zwischen diesen beiden Bindungsformen, wie sie meine Formel:



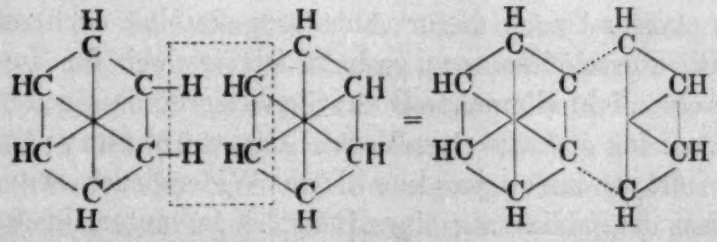
ausdrückt, gar kein so grosser Unterschied ist, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte.

Ehe ich jedoch in dieser Entwickelung meiner Anschauungen und Begriffe weiter fortfahre, scheint es mir angebracht, eine allgemeine Bemerkung einzuschalten, die mich früher oder später vor dem Irrthum zu schützen bestimmt ist, dass man meint, ich hätte meine Naphtalinformel für eine absolute Wahrheit gehalten, oder meine Deductionen für ein „Muss" hinstellen wollen. Mag der Standpunkt auch vielleicht Manchem aus dem jüngeren Nachwuchs altmodisch erscheinen, ich halte es mit dem alten aber soliden Standpunkt, der in einer chemischen Formel nicht mehr als ein Bild sieht, welches uns mittelst der, nach bestimmten Principien und Erfahrungen aus den verschiedenen Reactionen der betreffenden Verbindung abstrahirten, Aneinanderreihung der einzelnen Elementarbestandtheile die Vorstellung von den chemischen Beziehungen dieser letzteren zu einander fixiren, zugleich der Gesammtheit ihrer Functionen einen einheitlichen, übersichtlichen Ausdruck geben und damit einen Begriff von der chemischen Thätigkeit des ganzen Moleküls und von seinen Eigenschaften gestatten soll. Die Treue eines derartigen Formelbildes ist wohl meist nur eine relative und die in ihm wiedergegebene Anschauung höchstens dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse entsprechend. Was dem Einen heute bewiesen erscheint, gilt dem Andern vielleicht schon morgen, oder noch früher, nicht mehr; ein sogenanntes „Muss" ist also meist nichts weiter als ein „Kann", das als solches noch nicht widerlegt ist, und der Streit um verschiedene Formelausdrücke für dasselbe Molekül gipfelt in der Regel in der mehr oder weniger

[1]) Vergl. Ber. 15, 1409.

glücklichen Bekämpfung der einen oder andern Wahrscheinlichkeit. Genau so verhält es sich auch heute mit der Discussion über die Constitution des Naphtalins! Und daher ist der Zweck dieser Erörterungen lediglich der, zunächst nachzuweisen, dass die neuerdings gegen meine Naphtalinformel vorgebrachten Bedenken und Einwendungen durchaus ungerechtfertigt sind, weiter aber zu zeigen, dass gerade die aus dem Diagonalschema des Benzols sich folgernde Naphtalinformel allen nach unsern gegenwärtigen Kenntnissen an eine solche zu stellenden Anforderungen ungezwungen entspricht, und dass sie nicht allein aus diesem Grund, sondern auch ihrer ganzen Grundlage nach jedenfalls viel mehr Anspruch auf Wahrscheinlichkeit zu erheben berechtigt ist, als die neuerdings von Bamberger zum Theil auf recht gewagte Speculationen aufgebaute Formel.

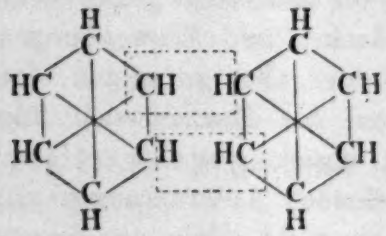
Aus der früher[1]) von mir gegebenen Ableitung des Naphtalins aus dem Benzol geht hervor, dass in dem bei der Vereinigung von zwei Benzolmolekülen unter Abgabe von 2 Atom. Kohlenstoff und 4 Atom. Wasserstoff entstandenen Doppelring nur dem einen Ring die vollständige centrale Benzolstructur zukommen kann, während um das Gleiche für den andern Ring zu gewähren, die Valenzen der beiden mittleren, beiden Ringen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome nicht ausreichen, so dass in Folge hiervon die zwei β-ständigen Kohlenstoffatome des letzteren Ringsystems nicht zur centralen Bindung gelangen können, sondern ihre dazu disponiblen Valenzen sich gegenseitig zu einer zweiten Bindung schliessen lassen müssen, wie es das folgende Bild zum anschaulichen Ausdruck bringt:



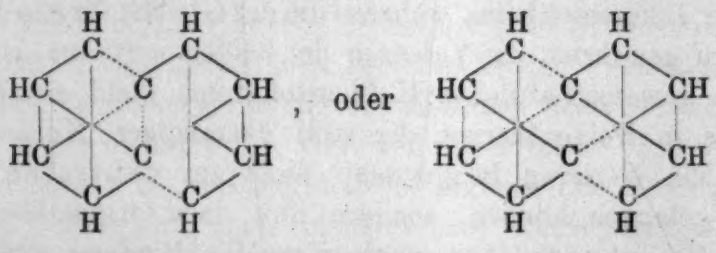
Für diese Ableitung ist angenommen, dass der Kohlenstoffkern des einen Benzolmoleküls unverändert bleibt, und

[1]) Ber. 15, 1409.

dass letzteres nur 2 Wasserstoffatome abgiebt, während das zweite Benzolmolekül beide Kohlenstoffatome und zwei Wasserstoffatome abgiebt. Man kann sich jedoch auch denken, dass nach dem folgenden Schema:



in symmetrischer Weise aus jedem der beiden Benzolmoleküle ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome austreten; und dann würde sich ausser der oben gegebenen Naphtalinformel — zu deren Construirung in diesem Fall übrigens noch eine Valenzlösung nöthig wäre — noch eine zweite Naphtalinformel ableiten lassen, je nachdem man sich vorstellt, in welcher Weise die beiden Reste C_5H_4 bei ihrer Vereinigung ihre disponibel gewordenen Valenzen zur Ausgleichung bringen, entsprechend den folgenden Schematen:



Man gelangt damit zu der zuerst von Willgerodt[1]) aufgestellten Formel des Naphtalins, die neuerdings irrthümlich Laubenheimer zugeschrieben worden ist.

So plausibel nach dieser Ableitung dieselbe auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so halte ich sie doch für durchaus unwahrscheinlich: Einmal, weil es schon unseren heutigen Kenntnissen von den aromatischen Verbindungen überhaupt nicht entspricht, vielmehr geradezu als ein Widerspruch erscheinen muss, dass die Schliessung eines Benzolringes unter Umständen, unter denen sie nicht nur möglich, sondern direct dargeboten ist,

[1]) Ich habe übrigens auch früher schon einmal darauf hingewiesen, dass diese Formel zuerst von Willgerodt discutirt ist.

nicht erfolgen sollte; und weil ich es demnach, so lange nicht das Gegentheil nachgewiesen ist, für mehr als wahrscheinlich erachte, dass in dem Naphtalin ein Benzolring vorhanden ist. Andererseits aber, weil diese Formel die Entstehung des Naphtalins, sowie mancher seiner einfachen Derivate, aus gewissen Benzolderivaten durch Reactionen, bei denen eine Veränderung des unbestreitbar vorhandenen Benzolkernes logischer Weise ausgeschlossen ist, in einfacher Weise zu erklären nicht im Stande ist.

Wähle ich dafür als Beispiel den bekannten, auch von Bamberger berührten Fall der Bildung von α-Naphtol aus Phenylcrotonsäure, so müsste man, um zu der zweiten aus dem Diagonal-Benzolschema ableitbaren Naphtalinformel zu gelangen, annehmen, dass sich bei diesem einfachen Vorgang der Abspaltung von einem Molekül Wasser zugleich die Lösung einer peripheren Bindung am Benzolkern ereignete: eine Annahme, welche allen unseren Begriffen und Kenntnissen vom Benzol und seinem Verhalten so eclatant Hohn sprechen würde, dass selbst Bamberger, für den doch die Ringbindung in den aromatischen Kernen gegenüber dem undefinirbaren potentiellen Zustand (?) der Valenzen an und für sich von höchst untergeordneter Bedeutung erscheint, sich veranlasst sieht, als erstes Produkt dieser Wasserabspaltung eine „Pseudoform des α-Naphtols“[1]) zu construiren und für dieses intermediäre Produkt rein hypothetischer Natur wenigstens ein „gemischtes“ Ringsystem gelten zu lassen, jedenfalls, um „das Befremdende, was die Annahme derartiger — noch dazu durch so wenig gewaltsame Eingriffe bewirkter — Ringsprengungen hat“[1]), zu verdecken.

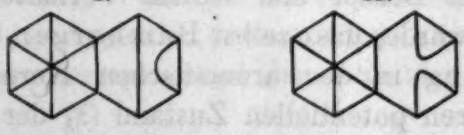
Dass in dem Naphtalin die Eigenschaften des in ihm nach meiner Formel vollkommen ausgebildet enthaltenen Benzolkernes nicht ungetrübt zur Geltung kommen, also bei den Reactionen des Naphtalins und seiner einfachen Derivate nicht unverschleiert in Erscheinung treten, findet seine höchst einfache und durchaus natürliche Erklärung in der besondern Bindungsform, welche für das zweite Ringsystem des Naphtalinkernes nach den oben gegebenen Erörterungen sich folgert. Diese Bindung

[1]) Siehe Ann. Chem. 257, 50, 51.

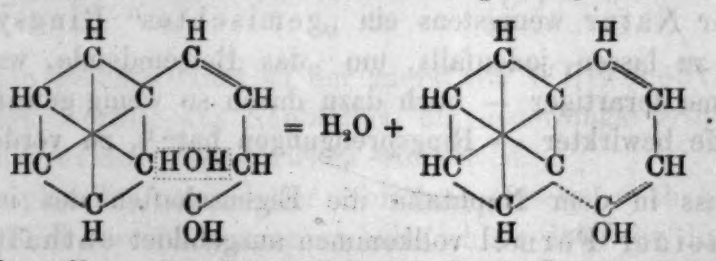
steht, wie oben gezeigt, mit der charakteristischen Benzolbindung in nicht ferner Beziehung, sie ist gewissermassen eine nicht vollständige, eine partielle Benzolbindung, die auch, wie ich früher[1]) gezeigt habe, aus dem Benzolkern bei Additionen von zwei einwerthigen Addenten entstehen kann. Und ebenso, wie nach meinen eben citirten Betrachtungen die volle centrale Benzolbindung unter Umständen sich bei gewissen Reactionen nach dem folgenden Schema in 3 Orthobindungen auflösen kann, so dass sie wie eine abwechselnd einfache und doppelte Bindung[2]) des Ringes zur Wirkung kommt:

so kann auch diese partielle Benzolbindung des zweiten Naphtalinringes nach den folgenden zwei Schematen bei additionellen Reactionen in Function treten:

I. II.



Und gerade die letztere Bindungsform, welcher das Schema II Ausdruck giebt, geht zunächst für die Bildung des α-Naphtols durch Entwässerung von Phenylcrotonsäure direct aus der Reaction der Wasserabspaltung hervor:



Vor allem charakteristisch für diesen zweiten, nicht zur centralen Benzolbindung gelangten Ring aber, und massgebend

[1]) Dies. Journ. 37, 459 ff.

[2]) Wie hiernach die von Kekulé zur Erklärung der Gleichheit der beiderseitigen Orthostellungen für seine Benzolformel gemachte Hypothese von dem Wechsel der doppelten und einfachen Bindung jedes Kohlenstoffatoms bald nach rechts, bald nach links einen natürlichen Ausdruck findet, hob ich a. a. O. S. 463 hervor.

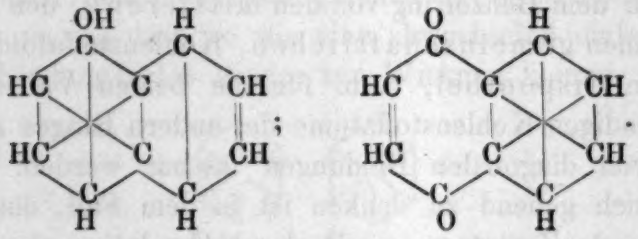
für die Eigenschaften und den specifischen Charakter des ganzen Naphtalinmoleküles erscheint das Bestreben der zuletzt besprochenen, zur peripheren einfachen Ringschliessung nicht verwendeten, dagegen zur Bildung von wenigstens einer doppelten Bindung gezwungenen, vier Valenzen, in die volle diagonale Benzolbindung überzugehen. Und dieser Neigung wird Genüge geleistet, sobald durch eine Veränderung an oder in dem Benzolring von den mittleren[1]), den beiden Ringsystemen gemeinschaftlichen, Kohlenstoffatomen zwei Valenzen disponibel, d. h. für die beiden Valenzen der zwei β-ständigen Kohlenstoffatome des andern Ringes zur Herstellung von diagonalen Bindungen fassbar werden. — Wie das vor sich gehend zu denken ist in dem Fall, dass durch tiefer gehende Zersetzung, z. B. durch Oxydation, der Benzolring zerstört wird, habe ich früher[2]) ausführlich dargelegt: In ähnlicher Weise spielt sich der Vorgang ab, wenn an dem Benzolring Additionen erfolgen, und für die Addition von 4 Atomen Wasserstoff hat denselben Bamberger in seiner Abhandlung S. 14 ganz im Sinne meiner Auffassung durch ein Formelbild dargestellt.

Allein im Allgemeinen erscheint es nicht einmal nöthig, dass sich die Addition gerade auf die β-ständigen Kohlenstoffatome des Benzolringes erstreckt, und dass so direct durch den Additionsprocess selbst die diagonalen Bindungen derselben mit den mittleren[2]), beiden Ringsystemen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen gelöst werden, sondern es genügen auch andere Lockerungen in der Bindung des vorhandenen Benzolringes, um von ihm die volle centrale Benzolbindung auf den andern Ring des Naphtalinkernes übergehen zu lassen. — Wenn z. B. aus dem α-Naphtol, dessen Constitution gleich unten des nähern erörtert werden soll, oder aus einem Derivat desselben durch Oxydation das α-Naphtochinon gebildet wird, so genügt die mit diesem Vorgang verknüpfte Lösung der diagonalen Bindung zwischen den beiden α-ständigen Kohlenstoffatomen des Benzolringes,

[1]) Der Einfachheit wegen sollen im Folgenden die mittleren, beiden Ringen des Naphtalinkernes angehörenden Kohlenstoffatome kurz als γ-Kohlenstoffatome bezeichnet werden.

[2]) Ber. 15, 1410.

um auch die beiden anderen diagonalen Bindungen dieses Ringsystems so weit zu lockern, dass — indem sie sich auf eine zweite Bindung zwischen den beiden β-Kohlenstoffatomen reduciren — die volle centrale Benzolbindung auf den anderen Ring, dessen Streben nach dieser Bindungsform nun das überwiegende geworden ist, übergeht, wie es die folgenden Structurformeln zum Ausdruck bringen:

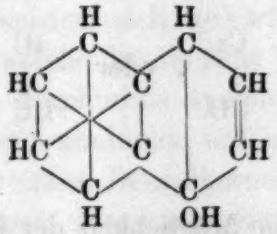


Uebrigens selbst nicht einmal ein derartiger additioneller Eingriff in die Bindungsverhältnisse des Benzolringes scheint immer erforderlich zu sein, um den Uebergang der vollen centralen Bindung von dem einen Ring des Naphtalinkernes auf den anderen zu gestatten, sondern auch ohne das Vorausgehen irgend einer Aenderung in den Bindungen des Benzolringes kann der gegenseitige Umtausch der beiden Bindungsformen in demselben Naphtalinkern dadurch veranlasst werden, dass ein bestimmter Substituent an eine bestimmte Stelle in das Naphtalinmolekül eingeführt wird. Ergiebt sich damit eine einfache Erklärung für die Thatsache, dass die Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins nur in je zwei isomeren Formen existiren, so werden auch noch manche andere Erscheinungen, für welche bisher eine Erklärung nicht gegeben werden konnte, durch diese Auffassung verständlich.

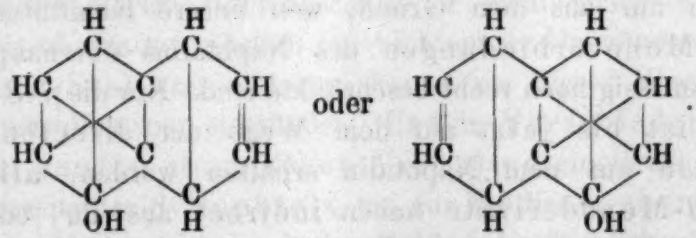
Für die α-ständigen Monosubstitutionsprodukte ist nämlich der Substituent stets mit der vollcentralen Benzolstructur verknüpft, während die β-Stellung der Monosubstitutionsprodukte auf den anderen, nicht in voller Benzolbindung befindlichen Ring beschränkt ist.

Wenn demnach bei der oben angeführten Synthese durch Wasserabgabe aus der Phenylisocrotonsäure das einzige α-Naphtol, welches wir kennen, und welches unzweifelhaft dem Phenol analo gist, entsteht und nicht eine isomere Verbindung

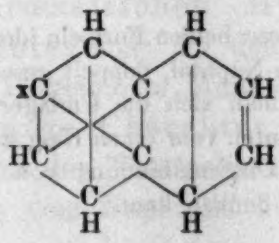
mit Eigenschaften, die denen des Phenols ferner stehen und mehr denen von tertiären Hydroxylderivaten der fetten Reihe entsprechen, erhalten wird — so erklärt sich das damit, dass nicht das aus der Phenylcrotonsäure sich folgernde Schema:



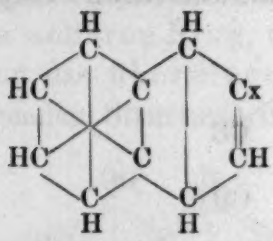
die Structurformel des α-Naphtols ausdrückt, sondern dass die α-ständige Hydroxylgruppe die dreifach diagonale Benzolbindung zu sich herüberzieht, oder, wenn man es lieber so ausdrücken will, ihr folgt: — aber jedenfalls mit ihr sich verknüpft, wie es die nachstehenden identischen Formeln zum Ausdruck bringen:



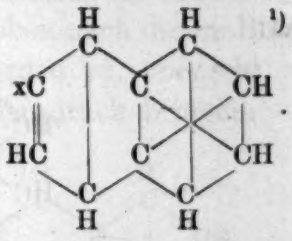
Für das β-Naphtol, wie überhaupt für die β-Monosubstitutionsderivate des Naphtalins, gilt das Umgekehrte: In ihnen ist der Substituent auf die Nichtbenzolseite des Naphtalins angewiesen, und, solange wir nicht eine zweite Reihe von β-Monoabkömmlingen des Naphtalines kennen lernen, werden wir annehmen müssen, dass, wenn aus mehrfach substituirten Derivaten des Naphtalins durch Eliminirung aller andern Substituenten ein β-Monoderivat entsprechend dem folgenden allgemeinen Schema:



also mit dem β-ständigen Substituenten am Benzolkern sich ableiten würde — der β-Substituent und die centrale Benzolstructur sich fliehen, so dass auch hier eine Umlagerung stets erfolgt, und zwar in die Structur:



, oder

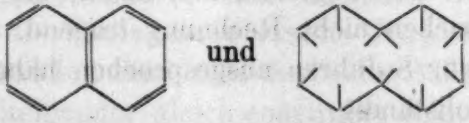


[1]).

Wenn ich hier die Möglichkeit der Existenz einer zweiten Reihe von isomeren β-Monoderivaten des Naphtalins berührt habe, so ist das nicht im entferntesten deshalb geschehen, weil ich, meiner allgemeinen Anschauung von der Structur des Naphtalins nach, irgend wie die Wahrscheinlichkeit für die Existenz einer solchen zweiten Serie von Isomeren in der β-Stellung für grösser hielte, als in der α-Stelllung; sondern nur aus dem Grund, weil unsere Kenntnisse über die β-Monoverbindungen des Naphtalins überhaupt verhältnissmässig noch recht beschränkte sind. Nur die β-Sulfonsäure ist bis jetzt auf dem Wege der directen Substitution aus dem Naphtalin erhalten worden, alle andern β-Monoderivate haben indirect aus ihr, oder auf grösseren Umwegen dargestellt werden müssen. Und die Thatsache, dass — abgesehen vom Sulfonirungsprocess — die einfache Substitution des Naphtalins, wenigstens nach den bekannten und gebräuchlichen Methoden, stets nur das α-ständige Monoderivat liefert, dass dagegen — eben ausser der Naphtalin-β-sulfonsäure — kein β-Monosubstitutionsprodukt direct erhalten werden konnte; dass namentlich die Nitrirung, welche α-Nitronaphtalin so leicht liefert, auf keine Weise das β-Nitronaphtalin entstehen lässt — steht heute wohl genügend fest, um bei der Aufstellung einer jeden Naphta-

[1]) Natürlich sind diese beiden Formeln identisch; und wenn ich sie, ebenso wie oben für das α-Naphtol, doppelt geschrieben habe, so will ich damit ausdrücken, dass man sich die Umlagerung ebenso gut in einer Wanderung des Substituenten vom einen Ring zum andern, wie in einem Wechsel der dreifachen Diagonalbindung von der einen Naphtalinseite auf die andere bestehend denken kann.

linformel als schwerwiegendes Moment in Betracht gezogen zu werden. Nimmt man nun gerade hierzu noch die wesentlichen Unterschiede, die sich in den Eigenschaften, in dem ganzen Charakter der entsprechenden α- und β-ständigen Monoderivate des Naphtalins, z. B. der beiden Naphtole, geltend machen, so werden sich schwere Bedenken gegen jede Naphtalinformel, welche für die acht Wasserstoff führenden Kohlenstoffatome des Naphtalins symmetrische Stellung mit gleicher Bindungsart annimmt, erheben müssen. Für die alte, aus zwei Kekulé'schen Benzolkernen mit 2 gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zusammengesetzte Formel, ebenso wie für die neue phantastische Construction Bamberger's:



ist absolut kein Grund einzusehen, warum die Nitrirung, da sie an der, ihrem Bindungscharakter nach gleichartigen, α-Stellung überhaupt möglich ist, nicht unter Umständen ebenso an der β-Stellung eintreten kann, wie dieser Wechsel für die Monosulfonirung stattfindet. Und die Verschiedenheiten in dem ganzen chemischen Verhalten einerseits des α-, andererseits des β-Naphtols, um nur bei diesem einen Beispiel stehen zu bleiben, müssen doch selbst bei oberflächlicher Betrachtung zu gross erscheinen, um in den beiden vorstehenden, symmetrischen Formeln eine auch nur annähernd genügende Erklärung finden zu können, da eine solche nur in der verschiedenen Beziehung der, ihrer Bindungsform nach ganz gleichwerthigen, α- und β-Kohlenstoffatome zu den γ-Kohlenstoffatomen gesucht werden könnte. — In den Eigenschaften des α-Naphtols — und damit stimmt die leichte Entstehung des ihm entsprechenden α-Nitronaphtalins beim Nitriren auf das schlagendste überein — spricht sich ganz entschieden der Charakter einer aromatischen Hydroxylverbindung, eines wahren Phenoles aus: In den Eigenschaften des β-Naphtoles ist das in gleichem Maasse nicht der Fall, vielmehr weist der ganze Charakter des β-Naphtols in vollster Harmonie mit der Thatsache, dass die entsprechende Nitroverbindung aus dem Naphtalin durch directe Nitrirung

nicht zu erhalten ist, geradezu auf die Analogie mit den tertiären fetten Alkoholen hin. Einem derartigen Unterschied gegenüber aber wird man nicht umhin können anzunehmen, dass die, im einen oder im andern Fall, hydroxylirten Kohlenstoffatome des Naphtalins durch mehr als durch ihre Stellungsbeziehung zu einem dritten Kohlenstoffatom different sind, nämlich dass sie durch das Princip ihrer Bindung, durch ihre Bindungsart von einander verschieden sein müssen. Und dieser unvermeidlichen Schlussfolgerung gegenüber erscheinen alle sogenannten symmetrischen Naphtalinformeln, welche nicht für die α- und β-Stellungen desselben Ringsystems einen principiellen Unterschied in der Bindungsform annehmen, als ungenügend, weil den Thatsachen nicht Rechnung tragend.

Was ich vor 8 Jahren ausgesprochen habe[1]) — es lautet wörtlich und vollständig:

„Was die Naphtalinformel anbetrifft, so liegen bekanntlich eine Anzahl von Thatsachen vor, die gegen die symmetrische Structur derselben sprechen und es mehr als wahrscheinlich machen, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome functioniren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne Kohlenstoffatomen fetter Bindung sich nähern."

Das hat heute noch, gerade so wie damals, seine volle Richtigkeit und Berechtigung, auch wenn Herr Bamberger (a. a. O. S. 40) meint: „Ihm sei keine solche Thatsache bekannt." — Ob Bamberger den oben citirten Satz meiner Abhandlung wirklich nicht ganz gelesen hat, oder aus welchem Grund er denselben so verstümmelt und mitten im Gedanken abgebrochen wiedergegeben hat, das mag hier zunächst unerörtert bleiben: Dem wirklichen und ganzen Sinn meines Ausspruches gegenüber, welcher sich damals naturgemäss nur auf die Doppelbenzolformel, die einzige in jener Zeit in Discussion stehende, symmetrische Structurformel des Naphtalins beziehen konnte, — wie übrigens aus meinen Worten: „dass nicht alle Kohlenstoffatome gleich wie Benzolkohlenstoffatome functioniren u. s. w.," deutlich genug und unzweifelhaft hervorgeht

[1]) Ber. 15, 1409.

— wird Hr. Bamberger, denke ich, seine Unbekanntschaft mit „solchen Thatsachen", von denen damals die Rede war, jedenfalls nicht mehr zugeben, geschweige denn behaupten wollen. — Schon allein die Thatsachen, die in Betreff der Verschiedenheit der Eigenschaften des α-Naphtols und des β-Naphtols vorliegen, genügen, um — wie oben erwähnt — jede Structur für das Naphtalin unwahrscheinlich zu machen, in welcher nicht ein principieller Unterschied in der Bindungsform wenigstens eines α-ständigen Kohlenstoffatoms und eines β-ständigen Kohlenstoffatoms zum Ausdruck kommt: Symmetrische Structurformeln im weiteren Sinne, wie die alte Doppelbenzolformel und die neue Construction Bamberger's, sind demnach von vornherein ausgeschlossen. Für symmetrische Naphtalinformeln in dem beschränkten Sinn, dass die beiden Seiten des Naphtalinkernes nur miteinander gleich constituirt sein sollen, müsste aber in jedem der beiden, den Naphtalinkern bildenden, Ringe ein Unterschied in der Bindungsart der α-ständigen und der β-ständigen Kohlenstoffatome angenommen werden: Dann würde aber der zweifellos aromatische Charakter des α-Naphtols nicht erklärt werden können, ohne unseren ganzen Begriff von der Constitution der aromatischen Verbindungen, wie er allen, überhaupt discutirbaren Benzolformeln zu Grunde liegt, vollkommen umzustossen. — Und somit komme ich also zu dem Schluss, dass allerdings jede symmetrische Structurformel für das Naphtalin, als schon den einfachsten an eine solche zu stellenden Anforderungen nicht genügend, — z. B. keine genügende Erklärung für die verschiedenen chemischen Eigenschaften des α- und β-Naphtols gewährend — zu verwerfen ist.

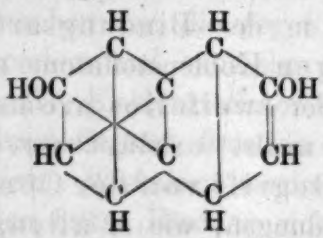
Die beiden von Bamberger gegen meine Formel vorgebrachten Gründe, von denen er S. 45 sagt, „er halte danach die Symmetrie für thatsächlich bewiesen", zeigen sich bei genauerer Betrachtung als durchaus nicht stichhaltig.

Zunächst für die Thatsache, „dass die Zahl zwei der Monosubstitutionsprodukte niemals überschritten ist", habe ich schon oben für meine unsymmetrische Formel eine höchst einfache, dazu mit den Eigenschaften der zwei Reihen von Monosub-

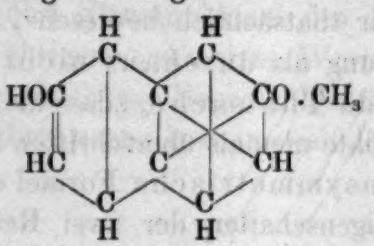
stitutionsprodukten so vorzüglich harmonirende Erklärung gegeben, dass von einem Muss der Annahme der Symmetrie, wie Bamberger meint, zur Erklärung dieser Thatsache wohl nicht mehr im Ernst die Rede sein kann. —

Nicht anders steht es mit dem zweiten sogenannten Beweis, den das Verhalten des bekannten (2. 7) Dioxynaphtalin liefern soll: Der Schluss, dass deshalb, weil in dieser Verbindung beide Hydroxylgruppen beim Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade leicht ätherificirt werden, — das Naphtalin symmetrisch construirt sein müsse, dass mit dem Nachweis dieser Thatsache die Symmetrie des Naphtalins bewiesen sei, ist ebenfalls ein Trugschluss!

Denn auch diese Reaction findet nach meiner unsymmetrischen Naphtalinformel in vollkommen natürlicher Weise ihre einfache Erklärung. Nach dem oben entwickelten Grundprincip für die Substitutionen im Naphtalin hat in dem durch die folgende Formel:



dargestellten (2. 7) Dioxynaphtalin die am Benzolring angelagerte β-ständige Hydroxylgruppe das Bestreben, sich mit der andern (Nicht-Benzol-)Bindung zu verknüpfen; diesem Bestreben wird durch die andere Hydroxylgruppe das Gleichgewicht gehalten. Sobald aber dieser letztere, hier rechts geschriebene, Hydroxylrest — seinen, einem tertiären Alkohol ähnlichen, Functionen entsprechend — ätherificirt ist, tritt die Umlagerung der Bindungen, d. h. der Uebergang der Benzolbinduug von links nach rechts, ein und in der Verbindung der folgenden Structur:



erfolgt nun begreiflicher Weise mit gleicher Leichtigkeit, wie des ersten, die Aetherificirung des zweiten Hydroxylrestes, der sich ja jetzt nicht mehr in der diese Reaction erschwerenden Benzolbindung befindet. Und es ist hiernach auch leicht verständlich, dass in dem einmal in Angriff genommenen Molekül die zweite Aetherificirung sich abspielt, während noch ganz unangegriffenes Dioxynaphtalin vorhanden ist.

Mit diesen Erörterungen dürften die Einwendungen, die Bamberger gegen meine Naphtalinformel erheben zu können geglaubt hat, ihre Erledigung erhalten haben. Die Bemerkungen, welche sich a. a. O. S. 15 ausgesprochen finden:

„Die Formel von Claus erklärt dieses Phänomen — dass bei Naphtalinabkömmlingen dem Eintritt additioneller Wasserstoffatome mit der Zahl vier eine Grenze gesetzt ist — nicht“

sowie:

„Ferner — und dieser Einwand scheint mir noch bedeutungsvoller — ist nach der Claus'schen Formel der präexistirende Benzolkern derjenige Theil des Moleküls, welcher die eintretenden Atome aufnimmt,während der benachbarte Ring sich der Hydrirung verschliesst. Thatsächlich verhält es sich aber gerade umgekehrt, u. s. w.“

beruhen durchaus auf willkürlichen und ungerechtfertigten Voraussetzungen, die im Vorstehenden, auch ohne dass ich im Einzelnen noch einmal darauf eingehe, ihre Berichtigung finden.

In Betreff der Tetrahydroderivate der Naphtole und der Naphtylamine, deren werthvolle Kenntniss wir den Arbeiten Bamberger's verdanken, stimmen meine Ansichten mit den seinigen, soweit sie diese Verbindungen selbst und ihre Eigenschaften betreffen, überein: Natürlich bis auf die Structur des Benzols. Was von der Baeyer'schen Formel mit den „paralysirten“ vierten Valenzen der Kohlenstoffatome zu halten ist, habe ich früher[1]) ausführlich dargelegt: Auch heute kann ich in der sogenannten „centrischen Formel“ Baeyer's im chemischen Sinn nichts anderes erkennen als den Versuch einer Umgehung meiner centralen Formel des Benzols, nur dass das, was in der letzteren durch die diagonale Bin-

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 456 ff.

dung und ihre Definition klar und deutlich, unsern heutigen Begriffen und Kenntnissen entsprechend, zu einem präcisen Ausdruck gebracht ist, in der ersteren durch die Hineinziehung einer allerdings neuen, aber für den Chemiker unverständlichen, ich möchte geradezu sagen, mystischen Hypothese in ein undurchdringliches Dunkel gehüllt wird. —

Dass von Bamberger statt des Ausdrucks „centrisch“ oder „paralysirt“ die Bezeichnung „potentiell“ für diesen unbegreiflichen Zustand der sich „gegenseitig compensirenden“ aber sich doch nicht bindenden Valenzen vorgezogen wird, und dass nach ihm für das Naphtalin sogar die Annahme je zweier derartiger hypnotisirter Valenzen für einzelne Kohlenstoffatome nöthig wird, kann nicht dazu beitragen, die Hypothese in einem günstigeren Licht erscheinen zu lassen. —

Das „Hypothetische seiner centrischen Naphtalinformel“ erkennt übrigens Bamberger a. a. O. S. 45 ausdrücklich selbst an; ja S. 51 spricht er sogar direct von dem „Befremdenden, was die Annahme derartiger — noch dazu (!) durch so wenig gewaltsame Eingriffe bewirkter — „Ringsprengungen“ hat“, wie sie seiner Naphtalinformel als erste Hypothese zu Grunde liegt; und doch hat er S. 41, also ganz kurz vorher, die Sentenz ausgesprochen:

„Um eine Naphtalinformel zu construiren, handelt es sich aber um das Muss, nicht um das Kann.“

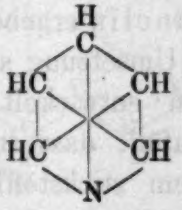
Ich denke, das genügt, um der ganzen theoretischen Speculation, wie sie der neuen centrischen Naphtalinformel zu Grunde liegt, die Signatur für ihre Consequenz und für die sie leitende Logik zu geben: Und daher habe ich, vor der Hand wenigstens, keine Veranlassung, auf die weiteren Unwahrscheinlichkeiten, die theils der centrischen Formel als solcher anhaften, theils sich aus ihr folgern, schon hier aufmerksam zu machen, oder gar des Näheren einzugehen! —

Natürlich gilt das Gleiche für die in Bamberger's Abhandlung für das Chinolin, Isochinolin, Anthracen u. s. w. aufgestellten „centrischen“ Structurformeln: Alle dort als massgebend für die Constitution dieser Verbindungen geltend gemachten, ebenso wie alle von Bamberger für die Hydroderivate derselben nachgewiesenen Reactionen und Eigen-

schaften finden bei richtiger, logischer Auffassung und Interpretation ihre volle und naturgemässe Erklärung in den Structurformeln, welche sich in Analogie zu meiner Naphtalinformel nach den im Vorstehenden erläuterten Principien und Anschauungen ableiten: Keine einzige von allen bekannten Thatsachen involvirt auch nur im entferntesten einen irgendwie zwingenden Beweis gegen die Präexistenz von voller centraler Diagonalbindung in dem einen oder andern der diese Verbindungen constituirenden Sechserringe; und die Hypothese von dem wunderbaren potentiellen Bindungszustand einzelner Kohlenstoffvalenzen ist demnach, abgesehen von allem andern, mindestens unnöthig und überflüssig.

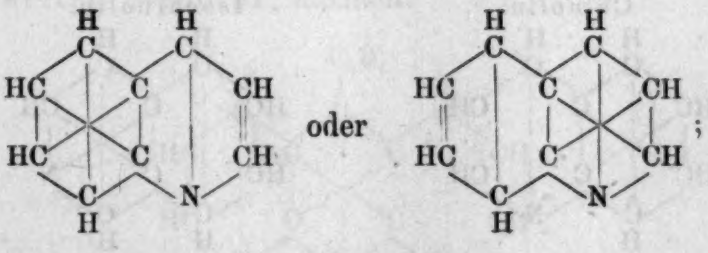
Zu eingehenderen Betrachtungen über die Structurformeln des Pyridins, Chinolins, Isochinolins und Phenylacridins werde ich nächstens bei der Mittheilung einiger experimenteller Untersuchungen Gelegenheit haben. Hier mag einstweilen nur das Folgende noch kurz angedeutet werden.

Die centrale Structur des Pyridins:



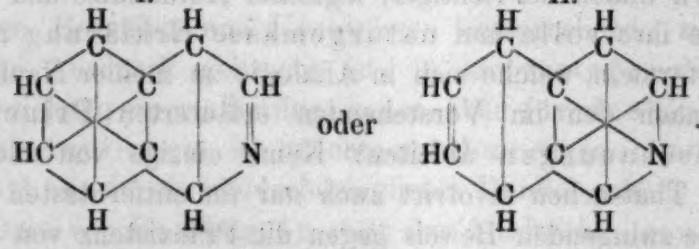
führt, in Analogie mit der Ableitung der Naphtalinformel aus dem centralen Benzolschema, für das Chinolin und Isochinolin a priori zu je zwei Möglichkeiten, wie sie in den folgenden Formeln ihren Ausdruck finden; — Chinolin:

I. II.



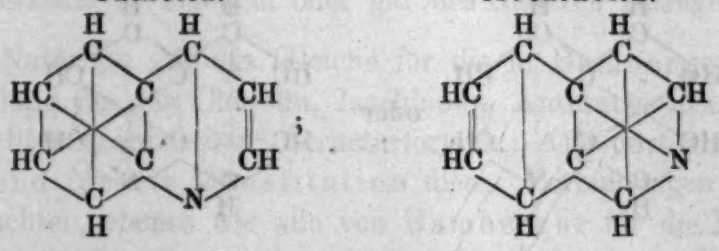
und Isochinolin:

I. II.



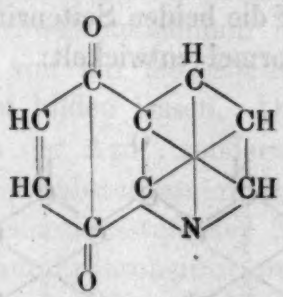
Ob für das Chinolin und das Isochinolin zwischen diesen, für jede der beiden Basen in ganz entsprechender Weise vorliegenden, zwei Möglichkeiten die Entscheidung in gleichem Sinn zu treffen ist, darüber dürfte es im Augenblick nicht so leicht sein, ein sicheres, definitives Urtheil abzugeben. Allerdings sind schon jetzt einzelne Thatsachen bekannt, die sich nicht gut durch den Unterschied allein erklären lassen, der durch die verschiedene Stellungsbeziehung des Stickstoffatomes in der einen und in der andern Base zu den mittleren, beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatomen bedingt wird. Die neuerdings von Edinger[1]) über die Zersetzung der Halogenalkylate des Pyridins durch Kali gemachten Beobachtungen z. B. haben für diese Reaction vollkommene Analogie von Pyridin und Isochinolin ergeben, während das Chinolin bei der entsprechenden Umsetzung seiner Halogenalkylate ein ganz anderes Verhalten entwickelt. Diese Beobachtungen sprechen entschieden dafür, dass im Isochinolin die volle centrale Bindung in dem stickstoffhaltigen Ring stattfindet, dass also für das Isochinolin die Structurformel nach Schema II mit einem vollständig ausgebildeten Pyridinkern die wahrscheinlichere ist; während umgekehrt im Chinolin die centrale Bindung dem stickstofffreien Ring zugehört, und dem Chinolin als der wahrscheinlichere Ausdruck seiner Constitution die Structurformel nach Schema I zuzuschreiben sein dürfte.

Chinolin: Isochinolin:



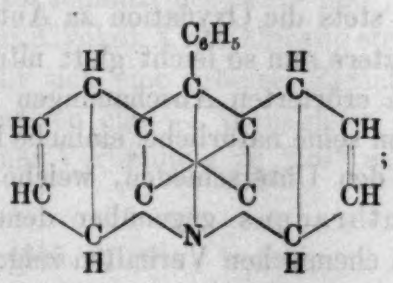
[1]) Edinger, dies. Journ. [2] 41, 342 ff.

Auch die Verschiedenheit, welche die beiden Chinoline bei der Oxydation zeigen, weisen auf einen derartigen weitergehenden Unterschied in ihrer Constitution, der nicht nur in der Stellung des Stickstoffatomes besteht, hin, und lässt sich mit den vorstehend gegebenen Structurformeln leicht in Einklang bringen; allein, wie gesagt, zu einer sicheren Beantwortung dieser Fragen reichen unsere heutigen Kenntnisse nicht aus, und ich habe daher schon seit längerer Zeit besondere Untersuchungen nicht nur in diesem Sinn in Angriff genommen, sondern auch in der speciellen Absicht, zu Thatsachen zu gelangen, welche für das Chinolin z. B. den Uebergang der centralen Bindung von der stickstofffreien auf die stickstoffhaltige Seite des Kernes constatiren lassen, wie ein derartiger Wechsel nach meiner Theorie z. B. bei der Oxydation des o-Oxychinolins zu dem entsprechenden p-Chinon erfolgen muss, da in Analogie zu der Deduction S. 36 dem Chino-Chinolin die folgende Structurformel zuzuschreiben ist:



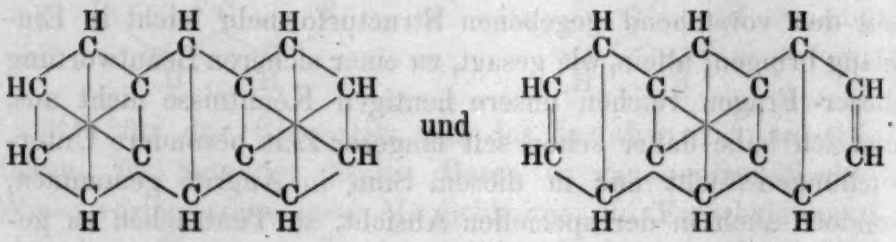
Ueber die Resultate der hierauf bezüglichen und ähnlicher Versuche behalte ich mir vor, demnächst Ausführliches zu berichten.

Für das Phenylacridin — und die Acridine überhaupt — gelangt man ausser der bisher gebräuchlichen Formel noch zu einer zweiten Structur, nämlich:

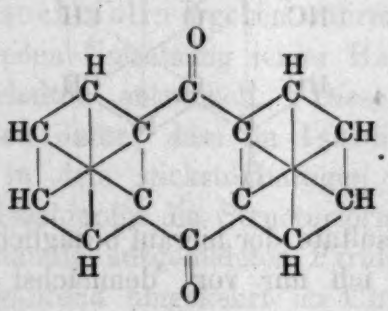


Und in gleicher Weise ergeben sich für das Anthracen die beiden folgenden Structurformeln:

I. II.



Wie mir scheint, sind schon heute eine ganze Anzahl von Thatsachen bekannt, welche für das Anthracen entschieden zu Gunsten der Structur II sprechen, aus welcher sich dann — in vollster Uebereinstimmung mit den im Vorstehenden entwickelten Principien — bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs zu dem Chinon durch Uebergang der centralen Bindung von dem mittleren auf die beiden Seitenringe für das Anthrachinon die Structurformel entwickelt:



Die bekannte, bisher so sehr auffallende und unerklärliche Thatsache, dass es auf keine Weise gelingt, ein einfaches Nitroderivat des Anthracens darzustellen, dass bei Einwirkung von Salpetersäure stets die Oxydation zu Anthrachinon erfolgt und dass dieses letztere nun so leicht glatt nitrirt werden kann; findet in den oben erörterten Anschauungen von der Structur dieser Verbindungen seine natürliche, einfache Erklärung. Nicht anders ist es mit den Unterschieden, welche die Hydroxylderivate des Anthracens gegenüber denen des Anthrachinons in ihrem chemischen Verhalten zeigen; und so liessen

sich noch eine Anzahl weiterer Beobachtungen anziehen, welche in ähnlicher Weise zu Gunsten der von mir vertretenen Anschauungen sprechen; allein ich muss mich für heute darauf beschränken, diesen Gegenstand soweit berührt und angedeutet zu haben, behalte mir aber vor, demnächst ausführlicher darauf zurückzukommen.

Freiburg i. B., 10. Mai 1890.

LXIV. Die Reductionsstufen der Nitrogruppe bei Reduction von Nitroazokörpern mit alkoholischem Schwefelammonium;

von

C. Willgerodt.

Bei Gelegenheit Nitroazoverbindungen durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium in Nitrohydrazokörper überzuführen, wurde von mir festgestellt, dass sich dieselben auf diesem Wege nicht bilden lassen. Die Hydrirung vollzieht sich anfangs nicht an der Azo-, sondern an der Nitrogruppe, und es werden zunächst Substanzen erhalten, die auf der ersten oder auch zweiten Reductionsstufe der Nitrogruppe stehen.

Das Dihydroparadinitroazobenzol wurde zuerst von Lermontow[1]) dargestellt; dasselbe wurde von diesem Autor richtig benannt, aber nicht erkannt; es wird bis auf den heutigen Tag, selbst von Janovsky[2]), als ein Dinitrohydrazobenzol angesehen. Ich habe mir diese Verbindung aus reinem, bei 215°—220° schmelzenden p-Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt, um es durch Kochen mit Eisessig in Nitro-nitrosoazobenzol überzuführen. Reines Dihydroparadinitroazobenzol schmilzt bei 248°—250°; durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol, Xylol, Eisessig etc. fällt der Schmelzpunkt, und es stellt sich eine grössere Zersetzlichkeit des Produktes beim Schmelzen ein. — Wenngleich Lermontow den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 220° angiebt, so ist doch

[1]) Ber. 5, 234.

[2]) Wien. Mon. 1885, 6, 160.

nicht daran zu zweifeln, dass sie mit der meinigen identisch ist; denn eine Verbrennung meiner Substanz lieferte 51,9% C und 3,9% H. — Merkwürdiger Weise zeigt nun dieser Körper fast ganz und gar dieselben Reactionen, die Janovsky von seiner Nitroazobenzolnitrolsäure[1]) angiebt; derselbe liefert mit wässrigem Ammoniak, mit Laugen, mit Kalk- und Barytwasser blaugefärbte Salze, die in Lösung verbleiben. Solche Lösungen werden durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Phenole entfärbt. Schon Lermontow erkannte, dass sich seine Verbindung leicht zu Dinitroazobenzol oxydiren lässt; ich habe zu jenen Beobachtungen nur noch hinzuzufügen, dass sich die Oxydation des Hydroproduktes in alkalischer Lösung sehr rasch durch den Sauerstoff der Luft vollzieht. Die auf diesem Wege erhaltenen Stoffe schmelzen zwischen 215°—220°.

Von Janovsky's Nitroazobenzolnitrolsäure[2]), die bei 218° schmilzt und von der ausgesagt wird: „ . . . schwache Oxydationsmittel greifen den Körper nicht an, eine warme alkalische Lösung von Ferridcyankalium oxydirt denselben zu Dinitroazobenzol"[3]), „kohlensäurefreie Luft reagirt nicht"[4]), wenn die Verbindung in Alkalilösung vorliegt, unterscheidet sich somit mein Dihydro-p-dinitroazobenzol nicht nur durch seinen hohen Schmelzpunkt, 250°, sondern auch dadurch, dass es in alkalischer Lösung vom Sauerstoff der Luft binnen kurzer Zeit oxydirt wird; hierbei verschwindet die Bläuung der Lösung und lässt sich durch Alkalizusatz nicht wieder hervorbringen, wohl aber dadurch, dass man überdies noch ein Reductionsmittel, wie Zinnchlorür hinzufügt. — Beim Kochen mit Eisessig wird das Hydrodinitroazobenzol ebenfalls durch den Sauerstoff der Luft zu Dinitroazobenzol vom Schmelzp. 215° bis 220° oxydirt.

Letzteres lieferte bei der Verbrennung 52,6% C und 3,2% H, statt 52,94% C und 2,94% H.

Die sonst so auffallende Aehnlichkeit des Hydrodinitroazobenzols und der Nitroazobenzolnitrolsäure hat mich zu Versuchen veranlasst, letztere nach Janovsky's Angaben darzustellen. Janovsky sagt auf S. 161 seiner Schrift: „Die Reindarstellung

[1]) Wien. Mon. 1885, 6, 160ff. [2]) Das. S. 160ff.
[3]) Das. S. 162. [4]) Das. S. 163.

des intermediären Reductionsproduktes gelingt leicht etc. — Ich habe nach dieser Vorschrift reines, gegen 215° schmelzendes p-Dinitroazobenzol längere Zeit mit Alkohol gekocht und alsdann wässriges, gelbes Schwefelammonium zu der siedend heissen Lösung hinzugefügt; dabei habe ich dann aber gefunden, dass die Umsetzung des Dinitroazobenzols augenblicklich eintritt; giebt man zu wenig Schwefelammonium hinzu, so vollzieht sich die Reduction selbstverständlich nur theilweis: Blaufärbung bei Zufügung alkalischer Lösungen wird immer sofort erhalten, sobald Schwefelammonium mit der heissen alkoholischen Lösung des Dinitroazobenzols in Berührung gekommen ist. — Nachdem von mir bei diesem ersten Darstellungsversuch ein Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium gegeben worden, wurde das Reactionsgemisch, nachdem es ungefähr eine Minute gastanden hatte, mit Wasser versetzt, und dadurch die vermeintliche Nitrolsäure ausgefällt. Janovsky fügt überdies Salzsäure hinzu und spricht von dem mit Salzsäure entstehenden gelben Niederschlage; hierzu muss ich bemerken, dass die Azonitrolsäure durch den Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und durch Verdünnung der alkoholichen Lösung mit Wasser allein schon zum grössten Theil gefällt wird. Ein Zusatz von Säuren zu der gelbes Schwefelammonium enthaltenden Lösung ist aus dem Grunde sehr unzweckmässig, weil der mit der organischen Verbindung ausfallende Schwefel schwierig zu entfernen ist. Die von mir nach Janovsky's Vorschrift dargestellte aber nur mit Wasser gefällte und nur mit Wasser ausgewaschene Substanz zeigte nach dem Trocknen den Zersetzungspunkt des Dihydro-dinitroazobenzols, 248° bis 250°. Bei einem zweiten Versuch, Janovsky's Azonitrolsäure zu gewinnen, habe ich das p-Dinitroazobenzol, nachdem es längere Zeit mit Alkohol gekocht worden war, 7 Minuten lang mit einem Ueberschuss von wässrigem, gelbem Schwefelammonium im Sieden erhalten. Die mit Wasser gefällte, mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene und getrocknete Substanz schrumpfte bei 240° stark zusammen, zersetzte sich aber erst bei 245°. Aus Aceton umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen, sintern die grösseren Krystalle schon bei 230° zusammen, sie zersetzen sich aber erst bei 240°. Dieser Körper, analysirt, lieferte folgende Daten:

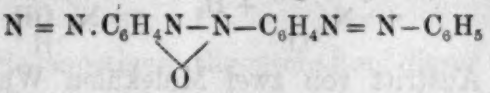
	Gefunden:	Berechnet auf $C_{12}H_8N_2(NO_2)_2$, H_2:	Berechnet auf $C_{12}H_8N_2(NO_2)NOH$):
C	52,6	52,56	56,04 %
H	3,0	3,6	3,50 „

Durch diese und durch die analytischen Belege Lermontow's kann es keinem Zweifel unterliegen, dass alle diese Substanzen, die wir unter den Händen hatten, die sich aus reinem p-Dinitroazobenzol mit wässrigem und alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte und bei nicht zu langer Erwärmung bilden, Dihydro-p-dinitroazobenzol sind. Hiermit soll aber durchaus nicht gesagt sein, dass Janovsky's Nitroazobenzolnitrolsäure nicht existirt oder nicht darstellbar ist; so viel ist aber sicher, dass die von jenem Autor gegebene Vorschrift zur Darstellung gedachten Körpers unzulänglich ist.

Zum Beweise dafür, dass Lermontow's Hydrodinitroazobenzol in der That eine Dihydrodinitro- und nicht eine Dinitrohydroazoverbindung ist, sei angeführt, dass sämmtliche bis jetzt dargestellte Nitrohydrazokörper mit verdünnten, kalten Laugen keine salzartige Verbindungen zu bilden vermögen; allesammt gehen sie beim Kochen mit Eisessig in Nitrosoazokörper über.

Dihydromonoazobenzole vermochte ich bis jetzt nicht darzustellen; selbst bei sehr vorsichtigen Reductionen wurden hier Verbindungen einer höheren Reductionsstufe erhalten. — Schüttelt man o- oder p-Nitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte, so verfärbt sich zunächst die Krystallmasse, und darauf erfolgt Lösung derselben. Die Lösung wurde sofort mit Wasser versetzt, die gefällten Produkte mit Wasser gewaschen und zunächst an der Luft, später über Chlorcalcium getrocknet. — Will man die wahre Zusammensetzung der so erhaltenen Substanzen erfahren, so darf man sie, wie es mir scheint, nicht bei 100° trocknen, weil sie bei dieser Temperatur stark zusammensintern und ihre Farbe verändern. Sowohl das aus der p-, wie auch das aus der o-Verbindung erhaltene Produkt ist gelb gefärbt und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und andern organischen Lösungsmitteln auf; die Orthoverbindung löst sich leichter in heissem Wasser als die Paraverbindung. Mit Alkohol oder Eisessig am Rückflusskühler gekocht, liefern beide frisch

gefällten Verbindungen Azoxyazobenzole, die gegen 212° (uncorr.) schmelzen und überhaupt einander sehr ähnlich sind. Es dürften diese letzteren Verbindungen der Formel:

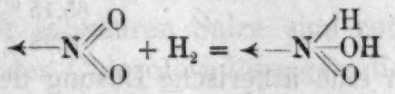


entsprechen, d. h. mit Janovsky's[1]) Hexaazooxybenzol identisch sein. Eine Verbrennung des p-Azoxyazobenzols gab folgende Daten:

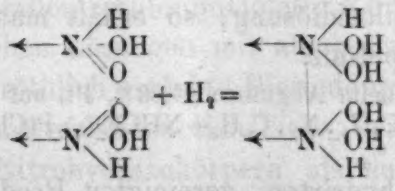
	Gefunden:	Ber. auf $(C_6H_5.N_2.C_6H_4)_2N_2O$:
C	71,20	70,94 %
H	4,48	4,4 „ .

Diese Azoxyazobenzole werfen ein helles Licht auf die durch so vorsichtig ausgeführte Reduction erhaltenen Muttersubstanzen; letztere entstehen höchst wahrscheinlich durch eine weitere Reduction der bei diesem Process zuerst auftretenden Dihydromononitroazobenzole, indem zwei Moleküle derselben, ähnlich wie zwei Ketonmoleküle bei der Pinakonbildung, durch zwei Wasserstoffatome zusammen reducirt werden; hier würde selbstverständlich der Zusammenhang der beiden vereinigten Moleküle durch den Stickstoff vermittelt. Die Reductionsprocesse können nach meiner Ansicht folgendermassen verlaufen:

α)

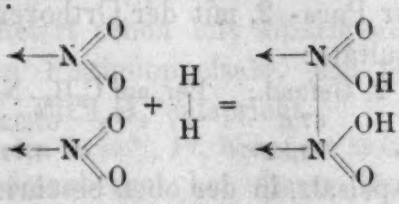


β)

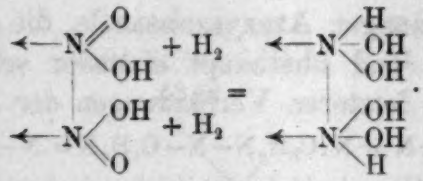


Möglich, aber nicht wahrscheinlich, ist es auch, dass sich die Azotirung bei der Reduction zuerst vollzieht, und dass sich darauf erst noch 4 Wasserstoffatome an die entstandene Verbindung anlagern:

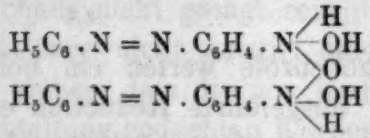
α)



[1]) Wien. Mon. 7, 129; 8, 56.

β) 

Durch Austritt von zwei Molekülen Wasser würden aus solchen Gebilden Azhydroxyazobenzole (Janovsky's Azonitrolsäuren) entstehen, durch Austritt von drei Molekülen Wasser würden sie dagegen zu den Azoxyazobenzolen (Janovsky's Hexaazo-oxybenzolen) führen. Durch Austritt von einem Molekül Wasser endlich müsste man zu Verbindungen gelangen,

die der Formel  entsprechen.

Löst man die ursprünglich erhaltenen Reductionsprodukte, nachdem sie mit Wasser gewaschen sind, nochmals in Alkohol auf, fällt sie abermals mit Wasser, trocknet sie an der Luft und darauf über Chlorcalcium, so scheinen die nun vorliegenden Substanzen in der That die obige Formel zu haben. Eine Verbrennung solcher aus p-Nitroazobenzol erhaltenen Verbindung lieferte das folgende Resultat:

	Gefunden:	Ber. auf $C_{12}H_{11}N_3O_{1\frac{1}{2}}$:
C	64,39	65,15 %
H	5,43	4,98 „.

Versetzt man eine ätherische Lösung derselben mit alkoholischer Platinchloridlösung, so erhält man ein hellroth gefärbtes Platindoppelsalz.

Dieses lieferte beim Abglühen 24,38 % Pt, auf
$(C_6H_5 . N_2 . C_6H_4-NHClO_{\frac{1}{2}})_2PtCl_4$
berechnen sich 24,17 %.

Werden die hydrirten, gereinigten Produkte eine längere Zeit bei 40°—50° über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet, dann verlieren sie mehr Wasser und gehen in Azhydroxyazobenzole (Janovsky's Nitrolsäuren) über. Verbrennungen, ausgeführt: 1. mit der Para- 2. mit der Orthoverbindung, lieferten die folgenden Resultate:

	1. Gefund.:	2. Gefund.:	Ber. auf $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N-OH$:
C	67,2	67,6	67,92 %
H	4,5	4,52	4,71 „.

Ein Platindoppelsalz, in der oben beschriebenen Weise aus der Paraverbindung dargestellt, ist dunkelbraunroth gefärbt und

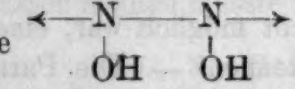
entspricht der Formel $\left(H_5C_6 . N_2 . C_6H_4 . N\begin{matrix}H\\Cl\\OH\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$; denn es wurden 23,33% Pt gefunden und 23,68% Pt auf jene Formel berechnet.

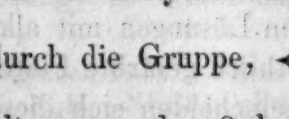
Was nun die sonstigen Eigenschaften dieser Reductionsprodukte anbetrifft, so ist darüber noch weiter zu bemerken, dass die Paraverbindung, über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, schon bei 100° anfängt zusammenzusintern, und dass sie alsdann bei 120°—125° schmilzt. Die Orthoverbindung schrumpft schon bei 95° zusammen und wird bald so dunkel, dass es mir nicht möglich war, einen Schmelz- oder Zersetzungspunkt zu erkennen. — Die Paraverbindung löst sich in Alkalien mit blauer Farbe, wie Janovsky's Azobenzolparanitrolsäure, das Orthoprodukt dagegen mit gelber bis gelbbrauner Farbe; noch sei hinzugefügt, dass sich diese Verbindung nach längerem Trocknen über Chlorcalcium gar nicht mehr in wässrigen Alkalien auflöst. Beide Verbindungen werden leicht in alkalischer und wie es scheint, wenn auch schwieriger, in alkoholisch-wässrigen Lösungen zu gelben Substanzen oxydirt, die ich näher untersuchen werde. Die von mir erhaltenen Reductionsprodukte spielen nicht nur die Rolle äusserst schwacher Säuren, sondern auch die schwacher Basen; die Lösungen der salzsauren Salze sind roth. Leitet man in die ätherischen oder Chloroformlösungen dieser Verbindungen Salzsäuregas, so fallen rothbraunviolette Körper aus; beschickt man die ätherischen Lösungen mit alkoholischer Platinchloridlösung, so fallen röthlich gefärbte Platindoppelsalze aus. Durch diese Reaction unterscheiden sich diese Verbindungen ebensowohl von den Nitrohydrazokörpern als auch vom Azo- und Azoxybenzol, Substanzen, die keine Platindoppelverbindungen zu bilden vermögen. Durch jene Reaction werden aber verwandtschaftliche Beziehungen meiner Hydrirungsprodukte zu den Hydrazoverbindungen angedeutet. Das Hydrazobenzol, in Aether gelöst, liefert schon mit wässrig-alkoholischer Platinchloridlösung ein Platindoppelsalz, das genau der Formel $(C_6H_5(NH)_2C_6H_5)_2PtCl_6H_2$ entspricht.

Gefunden wurden 28,89% Pt, berechnet 29,08% Pt.

Ob das Hydrazobenzol bei dieser Reaction in Benzidin übergeht, muss erst noch nachgewiesen werden; in diesem Falle

wäre das basische Platindoppelsalz des Benzidins dargestellt, das bis jetzt noch unbekannt war.

Nach den von mir erzielten Resultaten kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass Lermontow's Dinitrohydrazobenzol ein Produkt der ersten, Janovsky's Azonitrolsäuren dagegen, sowie die von mir erzeugten Muttersubstanzen derselben Produkte der zweiten Reductionsstufe der Nitrokörper sind. Letztere besitzen ausser sehr schwach sauren auch basische Eigenschaften. Es wird dies sehr erklärlich, wenn man Janovsky's Nitrolsäuren als Dihydroxyhydrazinderivate mit der Gruppe  auffasst, die wie das Hydroxylamin, dadurch dass der Stickstoff fünfwerthig wird, Platinchlorwasserstoffsäure zu addiren vermögen.

Durch die von Lermontow, Janovsky und mir erhaltenen Reductionsprodukte der Nitroverbindungen sind nun auch noch die ersten und damit alle Phasen der Reduction der Nitrogruppe klargelegt, weil die letzteren bereits bekannt waren. Beim Uebergange der Nitro- in die Amidogruppe vollziehen sich nach einander die folgenden 5 Reductionen: 1. Das Nitroradical geht durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in eine Dihydronitrogruppe über, oder aber es werden 2 Nitrogruppen zweier Moleküle, wie oben beschrieben, zusammen reducirt. 2. Diese Produkte der ersten Reductionsstufe führen durch weitere Wasserstoffzufuhr zu Dihydro-tetrahydroxyazoverbindungen, charakterisirt durch die Gruppe,  , die durch Wasserabspaltung zu den 3 bereits besprochenen Anhydriden dieser Reductionsstufe führen. 3. Azhydroxy- oder Azoxyverbindungen werden durch Einwirkung von zwei Wasserstoffatomen Azokörper. 4. Azokörper werden zu Hydrazoverbindungen und diese 5. durch Spaltung des Moleküls in die Amidoverbindungen übergeführt.

Eine weitere Klarlegung der ersten Reductionsprocesse der Nitrogruppe, soweit sie nach der von mir angebahnten Methode verlaufen, sowie eine weitere Verarbeitung der erhaltenen Produkte behalte ich mir vor.

Freiburg i. B., 3. Mai 1890.

Eukairit aus Argentinien;

von

Joh. Fromme.

(Mittheilung aus dem mineralogischen Institut der herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Herr Dr. med. Hünicken zu Braunschweig hatte die Güte, dem Mineralienkabinet der hiesigen herzoglichen technischen Hochschule ein ihm von seinem Bruder, dem Ingenieur Hrn. Emil Hünicken in Villa-Argentina, Prov. Rioja, Argentinien, übersandtes Mineral zu schenken. Er knüpfte daran die Bitte, dass das Mineral analysirt und ihm das Resultat der Analyse mitgetheilt werden möchte.

Hr. E. Hünicken fand das Mineral in dem Gebirgszug Arnango an der westlichen Grenze der Republik und gab darüber in einer dortigen Zeitung vom Mai 1889 in einem Artikel, überschrieben: Seltene Mineralien in den Gebirgen von La Rioja, die nachstehenden Mittheilungen: „ . . . Eine Analyse, wie sie in einem bescheidenen Laboratorium möglich ist, giebt als Zusammensetzung dieses Minerals: Kupfer 43%, Silber 36%, Selen 22% mit Inbegriff eines kleinen Rückstandes, welcher kein Arsen, kein Antimon und keine erdige Substanz ist, und welcher wegen Mangels an Reagentien hat unbestimmt bleiben müssen. Das Mineral hat einen metallischen Glanz, ist weich, hat einen blättrigen oder splittrigen Bruch und stimmt in der Farbe mit dichtem Bleiglanz überein, namentlich auf frischem Bruch. Seine Begleiter sind Buntkupferkies und andere Schweflungen des Kupfers sowie deren Zersetzungsprodukte und Kalkspat."

Weiter schreibt er, dass das Vorkommen gangförmig sei, und der Gang grösstentheils in Kalkstein aufsetze, welcher auch von Eruptivgängen durchsetzt werde. An der Oberfläche nur 1 Cm. stark, nehme die Mächtigkeit des Ganges nach der Tiefe zu und betrüge 14 Met. unter Tage bereits 35 Cm.

Nach Berzelius und Nordenskiöld hat nun aber der Eukairit von Skrikerum in Småland (Schweden) die Zusammensetzung CuAgSe oder $Cu_2Se + Ag_2Se$[1]), erfordernd: 25,32% Cu,

[1]) Rammelsberg, Handb. der Mineralch. Ergänzungsh. der 2. Aufl. S. 90 u. dies. Journ. **102**, 456.

43,12% Ag und 31,55% Se. Diese Zusammensetzung stimmt daher gar nicht mit derjenigen des von Hünicken als Eukairit bestimmten Minerals, weshalb die Möglichkeit vorhanden war, dass ein anderes Mineral vorliege.

Hr. Prof. Dr. Kloos und Hr. Prof. Dr. Otto beauftragten mich mit der Untersuchung der betreffenden Stufe und mit der Ausführung der gewünschten Analyse.

Die Stufe zeigt das Mineral in der Form eines kleinkörnigen, zum Theil von Kupferglanz umrandeten Aggregates. Der Kupferglanz ist häufig in Malachit und Kupferlasur umgewandelt und bildet die Begrenzung unseres Minerals gegen die Gangart, welche aus Kalkspath besteht. Kleine, scharf ausgebildete Skalenoëder von Kalkspath sind in dem Eukairit eingewachsen. Letzterer hat einen lebhaften Metallglanz, eine zinnweisse, etwas ins Graue spielende Farbe und hebt sich deutlich von dem schwärzlich bleigrauen Kupferglanz ab.[1])

Die Körner des Eukairit sind mild bis geschmeidig; ihre Härte liegt zwischen 2 und 3.[2]) Das Mineral hat einen bleigrauen Strich. Das specifische Gewicht wurde mit Hülfe eines Pyknometers in zwei Bestimmungen zu 7,661 und 7,675 ermittelt.[3]) Unter dem Mikroskop zeigten einige Körnchen des gröblichen Pulvers Andeutungen von Würfelflächen. Im Uebrigen war weder von Krystallform noch von Spaltbarkeit etwas zu sehen. Die Körner sind fast durchweg äusserst unregelmässig begrenzt und greifen zackig in einander.

I. Qualitative Analyse.

Zu einer Analyse des Minerals wurden zunächst Bruchstücke ausgesucht, welche augenscheinlich frei von Kupferglanz waren, und darauf im einseitig geschlossenen Glasröhrchen erhitzt. Die Proben schmolzen zu einer beim Erkalten spröde werdenden Kugel und liessen einen starken Rettiggeruch wahr-

[1]) Nordenskiöld giebt die Farbe des schwedischen Eukairit als silberweiss bis bleigrau an. (Dies. Journ. **102**, 456.)

[2]) Uebereinstimmend mit der von Nordenskiöld am schwedischen Eukairit gefundenen Härte (ebendas.).

[3]) R. Otto giebt in einem kurzen Bericht über die vorliegende Arbeit in den Ber. d. d. chem. Ges. anstatt der Zahl 7,675 die Zahl 7,641 an, welche von einer mit weniger reinem Material erhaltenen Bestimmung herrührt.

nehmen. Ausserdem zeigten sich zarte, weisse, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Sublimate von seleniger Säure, welche nach dem Betupfen mit wässriger schwefliger Säure schön ziegelrothes Selen ausschieden. Es war somit die Anwesenheit von Selen festgestellt. Einige Proben zeigten nur diese Reactionen, andere dagegen gaben einen schwachen Schwefelbeschlag, welcher ohne Zweifel von dem der zu untersuchenden Substanz anhängenden Kupferglanz herrührte. Besondere Proben des letzteren gaben starke Schwefelbeschläge. Es konnte daraus gefolgert werden, dass verschiedene Minerale, ein schwefelfreies und ein schwefelhaltiges, vorlagen.

Hierauf wurden einige Bruchstücke des Eukairit von dem anhängenden Kupferglanz mit der grössten Sorgfalt befreit, fein gepulvert, und das Pulver zur Kontrole nochmals auf Schwefelgehalt untersucht. Es zeigten sich nur noch geringe Spuren von Schwefel, was wegen der stellenweise innigen Verwachsung beider Minerale nicht befremdlich erscheinen konnte.

Von demselben Pulver wurden nun kleine Mengen auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt. Hierbei entwickelte sich der charakteristische Geruch nach Rettig, auf der Kohle entstand ein grauer Beschlag von Selen und ein sprödes Korn blieb zurück.

Eine kleine Menge des Pulvers wurde in verdünnter Salpetersäure zu lösen versucht. Dabei zeigte sich bei längerem Kochen eine anscheinend völlige Zersetzung, aber keine vollständige Lösung des Minerals. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses concentrirter heisser Salpetersäure erwiesen sich kleine Mengen des Pulvers als löslich; beim Verdünnen mit Wasser, oft auch schon beim Erkalten, entstand aber regelmässig ein weisser Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt und erwies sich als selinigsaures Silber, welches in Wasser und auch in Salpetersäure schwer löslich ist, sich dagegen bei einem angestellten Versuch als in Ammoniak löslich erwies. Das Filtrat enthielt Silber, Kupfer und Selen. Das Ergebniss der qualitativen Untersuchung war insofern verschieden von dem der Analyse des Hrn. E. Hünicken als ausser dem Schwefel, welcher ja als nicht dem Eukairit, sondern dem beigemengten Kupferglanz zugehörig erkannt war, keine anderen Körper als Silber, Kupfer und Selen gefunden worden waren.

II. Quantitative Analyse.

Der Gang, welcher der quantitativen Untersuchung zu Grunde gelegt wurde, bestand in der Lösung des Minerals durch concentrirte Salpetersäure, Verdunstung der überschüssigen Säure, Lösung des Rückstandes in Ammoniak, Abscheidung des Silbers durch Salzsäure, Abscheidung des Kupfers durch Natronlauge und Fällung des Selens durch schweflige Säure.

Ein Theil des gepulverten Minerals wurde bei 100° getrocknet, und etwa 1 Grm. desselben mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht, bis augenscheinlich eine völlige Zersetzung des Minerals stattgefunden hatte. Nun wurde die stark saure Flüssigkeit zur Vertreibung der überschüssigen Säure auf dem Dampfbade verdunstet, und der Rückstand in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelöst. Es verblieb ein geringer Rest, der also weder in concentrirter Salpetersäure noch in darauf folgendem Zusatz von Ammoniak löslich war. Diesen bezeichne ich mit (U). Die mit Ammoniak bewirkte Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert, worauf sich das Silber als Chlorsilber abschied. Letzteres wurde abfiltrirt und quantitativ bestimmt. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde längere Zeit mit überschüssiger Natronlauge gekocht, bis alles Ammon verflogen, und das Kupfer uls Hydrat ausgefällt war. Letzteres wurde abfiltrirt, durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt und dieses gewogen. Das vom Kupferhydroxyd erhaltene Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, mit gasiger schwefliger Säure gesättigt und einige Tage stehen gelassen, worauf das Selen abfiltrirt, bei 60° getrocknet und dann gewogen wurde.

1. Analyse:

Angewandte Substanz	1,0250
In Lösung gegangene Substanz[1])	1,0085

In Salpeters. u. Ammon. unlösl. Rückstand (U) 0,0165,

entsprechend 1,6% der angewandten Substanz. Dieser Rückstand war in Königswasser leicht löslich und enthielt Silber, Kupfer und Selen, bestand also möglicherweise aus noch unzersetztem Mineral.

[1]) Alle quant. Analysen sowie die einschlägigen Berechnungen beziehen sich auf die Menge der in Lösung gegangenen Substanz.

Silberbestimmung[1]):	Kupferbestimmung:	Selenbestimmung:
AgCl = 0,5815	CuO = 0,3330	Se = 0,3030
Ag = 0,4376	Cu = 0,2658	Se = 30,04 %
Ag = 43,39 %	Cu = 26,35 %	—

Die chemische Zusammensetzung unseres Minerals ergiebt sich demnach zu

43,39 %	Ag
26,35 „	Cu
30,04 „	Se
99,78 %	

Vergleicht man dieses Resultat mit der nach der Formel AgCuSe berechneten procentischen Zusammensetzung 43,13 Ag, 25,32 Cu, 31,55 Se, so erscheint der gefundene Kupfergehalt zu hoch, der gefundene Selengehalt zu niedrig. Die Annahme, dass der zu hohe Kupfergehalt von dem beigemengten Kupferglanz allein herrührte, erschien angesichts eines Ueberschusses an Kupfer von 1,03 % fraglich. Derselbe war vielmehr wohl grösstentheils der Bestimmung des Kupfers als Oxyd unter Festhaltung eines Theiles des zur Fällung verwendeten Natrons zuzuschreiben, wie dies durch eine zweite Analyse nachgewiesen werden konnte.

Wenn auch der Zweck vorstehender Analyse erreicht erschien, so wurde dennoch eine Kontrolanalyse ausgeführt.

Bei dieser wurde fast in derselben Weise wie oben verfahren, nur wurde das Mineral noch während längerer Zeit mit concentrirter Salpetersäure gekocht, das gefällte Kupferhydroxyd in Schwefelsäure wieder gelöst, als Halbschwefelkupfer bestimmt, und endlich das vom Selenniederschlage erhaltene Filtat nochmals mit schwefliger Säure ausgefällt.

Auf diese Weise wurden Resultate erhalten, welche den atomistischen Verhältnissen der drei Elemente besser entsprechen.

2. Analyse:

Angewandte Substanz	1,4185
In Lösung übergeführte Substanz	1,4115

In Salpeters. u. Ammon. unlös. Rückstand (U) 0,007, entsprechend 0,5 % der angewandten Substanz.

[1]) Das Atomgewicht für Ag wurde zu 108, das für Cu zu 63,4, das für Selen zu 79 angenommen.

Silberbestimmung:	Kupferbestimmung: a) als Oxyd	Selenbestimmung:
AgCl = 0,8011	CuO = 0,4700	Se = 0,4450
Ag = 0,6029	Cu = 0,3752	Se = 31,53 %
Ag = 42,71 %	Cu = 26,58 %	

b) Dieselbe Menge CuO, 0,4700, (natronhaltig) als Sulfür:
Cu_2S = 0,4502
Cu = 0,3594
Cu = 25,47 %

Behufs Aufstellung der Molekularformel ergeben sich die Atomquotienten:

$$Ag\ \frac{42,71}{108} = 0,396, \qquad Cu\ \frac{25,47}{63,4} = 0,400, \qquad Se\ \frac{31,53}{79} = 0,399.$$

Das Verhältniss der drei Elemente ist daher nahezu = 1:1:1, und kommt dem Mineral mithin die Formel AgCuSe zu. Da sich in unserer Stufe dasselbe sogar als ein verhältnissmässig reiner Eukairit erwiesen hat, so dürfte ich hier wohl die Vermuthung aussprechen, dass der von Hrn. Ingenieur Hünicken gefundene Rückstand, falls von ihm eine Lösung des Minerals in Salpetersäure vorgenommen wurde, aus selenigsaurem Silber bestanden hat, welches durch Ammoniak leicht in Lösung gebracht werden kann.

Auf eine besondere Bestimmung der in dem zur Analyse verwandten Material vorhandenen kleinen Menge Schwefel glaubte ich verzichten zu können, da bei der qualitativen Untersuchung festgestellt war, dass reine Proben des Eukairit solchen nicht enthielten.

Folgende Tabelle möge die Analysen von Berzelius und Nordenskiöld nebst meiner zweiten Analyse sowie die berechnete theoretische Zusammensetzung zur Anschauung bringen.

	Eukairit von Skrikerum in Småland			Eukairit von Argentinien	Theoretische Zusammens.
	Berzelius[1])	Nordenskiöld[2])		Verfasser	
Ag	42,73	42,57	44,21	42,71	43,13
Cu	25,30	24,86	25,83	25,47	25,32
Se	28,54	—	32,01	31,53	31,55
Fe	—	0,35	0,36	—	—
Thall.	—	Spur	Spur	—	—
	96,57	—	102,41	99,71	100,00

Leider stand mir Originalliteratur über den Eukairit nicht zu Gebote; von anderer Literatur während der Arbeit nur Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, 2. Aufl. 1875 nebst dem Ergänzungsheft dazu. Erst am Schluss der praktischen Arbeiten konnte ich das Journ. für prakt. Chemie einsehen.

[1]) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, 2. Aufl. 1875, S. 48.
[2]) Rammelsberg, das., Ergänzungsheft der 2. Aufl. S. 90 u. dies. Journ. **102**, 457.

Zur Kenntniss der Stereochemie isomerer Stickstoffverbindungen;

von

C. Willgerodt.

(Entgegnung.)

In einem Artikel der Herren Hantzsch und Werner „Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen“[1]) weisen dieselben auf S. 1244 in Anmerk. 5 darauf hin, dass sie meiner Ansichten über diesen Gegenstand ausdrücklich Erwähnung gethan und dieselben somit gebührend berücksichtigt hätten. Für überflüssig halten sie es überdies, auf meine Abhandlung in diesem Journ. 41, 291 zu erwidern. Nach dieser Kenntnissnahme und in Hinblick auf die Kritik, welche meiner letzten Publication von jenen Herren — wenngleich sie nicht erwidern wollen — dennoch geworden ist, sei von mir constatirt: 1. Die Herren Hantzsch und Werner stellen die Behauptung auf[2]), bis zum Jahre 1890 beziehen sich alle Betrachtungen über räumliche Isomerie allein auf das Kohlenstoffatom und weiter[3]), meine Anschauungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen[4]) sind den ihrigen entfernt ähnlich. Es ist somit evident: ist die erste dieser Behauptungen richtig, so ist das von mir für den Stickstoff gegebene Doppeltetraëder keine stereometrische Figur, wohl aber das von den Herren Hantzsch und Werner geschaffene Stickstofftetraëder mit der wunderbar latenten Ecke, von welcher das Stickstoffatom dreiwerthig nach den übrigen drei Tetraëderecken so wirkt, dass die 3 Valenzen desselben nicht in einer Ebene gelegen sein können. Jeder Widerspruch, der auf diese logische Folgerung von den Herren Hantzsch und Werner erhoben werden sollte, würde beweisen, dass ich der erste gewesen bin, welcher bereits im Jahre 1888 über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen Betrachtungen angestellt hat.

2. Die von mir gegebenen Configurationen für Stickstoff und Stickstoffverbindungen und die Verwendung derselben zur Erklärung isomerer stickstoffhaltiger Körper basirt nicht, wie die Herren Hantzsch und Werner glauben machen wollen, „einzig auf der Vermuthung der Existenz von zwei verschiedenen structuridentischen Hydrazinderivaten; in einer Schrift vom Jahre 1890[5]), die ich Herrn Hantzsch zugestellt habe,

---

[1]) Ber. **23**, 1243. [2]) Das. S. 11. [3]) Das. S. 16.
[4]) Dies. Journ. [2] **37**, 449. [5]) Das. **41**, 291.

ist S. 296 mitgetheilt worden, dass es in der That gelungen ist, 2 isomere structuridentische Pikryl-α-naphtylhydrazine darzustellen; weiter aber muss sich doch jeder in dieser Angelegenheit Unbefangene sagen, dass Configurationen mit fünfwerthigen Stickstoffatomen nicht einzig abgeleitet sein können von Verbindungen, von welchen bisher angenommen wurde, dass der Stickstoff in denselben dreiwerthig functionire.

3. Von mir werden nicht je drei Schemata für Salpetersäure, salpetrige Säure und Hydroxylamin für je drei Isomere aufgezeichnet, wie Herr Hantzsch annimmt.

Die von mir gegebenen Schemata sind durch das Wort „oder" nicht durch „und" getrennt. Zum Verständniss für Herrn Hantzsch sei es gesagt: da wir nur eine Salpetersäure etc. kennen, so wird auch nur eine der drei von mir gegebenen Configurationen die richtige sein — wenn sie überhaupt etwas für sich haben — das trennende „oder" aber zwischen denselben belehrt Jedermann, dass die drei Schemata nicht drei Isomeren gelten. Wir haben nur ein Benzol und dennoch eine ganze Reihe Structurformeln desselben; neuerlichst sind auch für diesen Kohlenwasserstoff von ein und demselben Autor eine grosse Anzahl zulässiger Configurationen entworfen worden; würde man sich nicht einfach lächerlich machen, wenn man nun behaupten wollte, die gegebenen Schemata seien für eine gleiche Anzahl isomerer Benzole aufgezeichnet?

4. Die „Charakteristik" der Polemik in meiner Abhandlung ist die Charakteristik der Denk- und Schreibweise des Hrn. Hantzsch. Derselbe behauptet: „Indes ist dieser Gedanke — die Hypothese van't Hoff's auf andere Elemente zu übertragen — von keiner Seite weiter verfolgt worden" und giebt sich damit den Schein, die Gedanken seiner Collegen gekannt zu haben. Publiciren und Gedanken verfolgen ist nach meiner Ansicht zweierlei, und das ist von dem Herrn Hantzsch nicht gehörig gewürdigt worden.

5. Eine objective Beurtheilung der von mir aufgestellten Hypothese mit ihren Consequenzen ist mir — wie sie auch ausfallen möge — stets willkommen; denn unsere Wissenschaft kann durch dieselbe nur gewinnen. Auch Hr. Hantzsch wird sich hinsichtlich seiner stereochemischen Speculationen einer objectiven Kritik unterwerfen müssen.

Freiburg i. B., 28. Mai 1890.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der Pyrocinchonsäure, α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und α-Dichlorpropionsäure, sowie auf das Chlorid der Pyrocinchonsäure;

von

Robert Otto und Georg Holst.

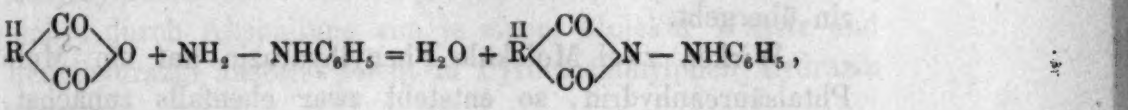
(Aus dem Laboratorium für allgemeine und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Bis vor kurzem war die Frage unerörtert geblieben, wie sich das Phenylhydrazin bei Vorgängen verhält, durch welche einem Moleküle desselben unter Wasserbildung 2 Atome Wasserstoff entzogen werden.

Auf Anregung von E. v. Meyer hat B. Hötte den ersten Beitrag zur Beantwortung dieser Frage durch das eingehende Studium der Vorgänge geliefert, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid stattfinden.[1])

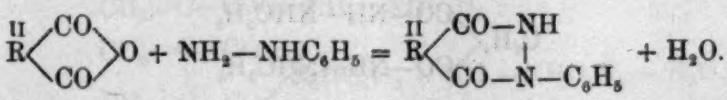
Wenn Anhydride zweibasischer Säuren sich mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Abspaltung von Wasser vereinigen, so sind für den Austritt der Wasserstoffatome zwei Fälle denkbar:

1. Es betheiligen sich an der Wasserbildung die beiden Amidwasserstoffatome des Phenylhydrazins gemäss der Gleichung:



worin $\overset{II}{R}$ allgemein einen zweiwerthigen Säurerest bedeutet, oder aber

2. die Wasserabspaltung geschieht unter Austritt des einen der Amidwasserstoffatome und des Imidwasserstoffatoms:

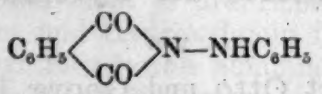


Hötte fand nun, dass, je nachdem mit einem Molekül

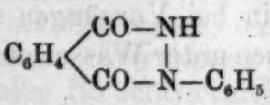
[1]) Dies. Journ. [2] 35, 265.

Phtalsäureanhydrid ein oder zwei Moleküle Phenylhydrazin in Reaction treten, zwei isomere Condensationsprodukte entstehen.

Auf Grund seiner Untersuchungen nimmt Hötte die Constitution der ersten, bei Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid entstehenden Verbindung als der Formel:

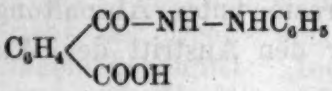


entsprechend an und nennt dieselbe α-Phtalylphenylhydrazin, wohingegen er das zweite, bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid sich bildende Produkt der Formel:



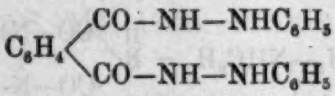
entsprechend zusammengesetzt betrachtet und als β-Phtalylphenylhydrazin bezeichnet.

In beiden Fällen entstehen Zwischenprodukte, und zwar wird bei der Vereinigung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid zunächst die Phtalylphenylhydrazinsäure:



gebildet, welche beim Erhitzen auf 160°—170° unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das α-Phtalylphenylhydrazin übergeht.

Wirken zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid, so entsteht zwar ebenfalls zunächst die Phtalylphenylhydrazinsäure, diese tritt aber bei einer Temperatur von 150°—160° weiterhin mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin in Reaction, und so bildet sich durch Abspaltung von einem Molekül Wasser das Phtalylphenyldihydrazid:



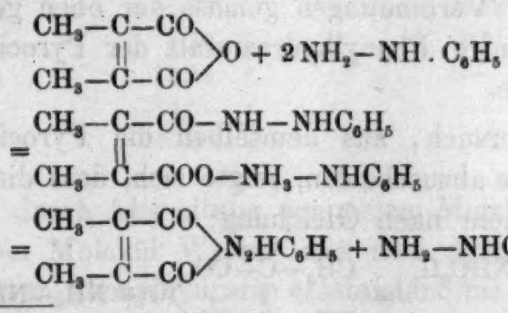
Wird letzteres für sich weiter auf 160°—170° erhitzt, so geht es unter Regenerirung eines Moleküls Phenylhydrazin in das β-Phtalylphenylhydrazin über.

Aus Maleïnsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid konnte Hötte nur die entsprechenden α-Phenylhydrazinderivate erhalten, wohingegen ihm weder die Gewinnung der β-Derivate noch der Hydrazinsäuren gelang. In einer später als die genannte Arbeit erschienenen vorläufigen Mittheilung hat Anschütz[1]) dann angegeben, aus den Anhydriden verschiedener zweibasischer Säuren, auch der Maleïnsäure und Bernsteinsäure, die entsprechenden Phenylhydrazinsäuren erhalten zu haben.

Die nachstehende Abhandlung liefert nun einen weiteren Beitrag zur Beantwortung der oben bezeichneten Frage, indem sie das Verhalten des Phenylhydrazins gegen die Anhydride der Pyrocinchonsäure und der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, sowie auch gegen das Chlorid der ersteren der genannten zweibasischen Säuren feststellt — und in Anschluss hieran abschliessende Mittheilungen über die zwischen Phenylhydrazin und dem Anhydride der α-Dichlorpropionsäure stattfindenden Reaction bringt.

I. Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Anhydrid der Pyrocinchonsäure.

Bringt man Phenylhydrazin und Pyrocinchonsäureanhydrid, beide in wenig wasserfreiem Benzol gelöst, zusammen, so addiren sich schon in der Kälte zwei Moleküle Phenylhydrazin zu einem Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid unter Bildung des Phenylhydrazinsalzes der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure, welches durch Abspaltung von je einem Molekül Wasser und Phenylhydrazin äusserst leicht in Pyrocinchonylphenylhydrazin übergeht:



[1]) Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren. Ber. 1888, S. 88.

Pyrocinchonsäureanhydrid und Phenylhydrazin wurden in dem Verhältniss von einem zu zwei Molekülen, jedes für sich in wenig Benzol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es entstand sogleich ein reichlicher voluminöser Niederschlag, welcher, auf einem Filter gesammelt, dann auf einer porösen Thonplatte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und zerrieben, ein fast weisses, unter dem Mikroskop deutlich krystallinisches Pulver lieferte.

Da der so entstandene Körper schon beim Umkrystallisiren aus irgend einem Lösungsmittel in unten noch näher zu erörternder Weise Zersetzung erleidet, seine Reinigung auf diesem Wege also nicht möglich war, so wurde derselbe zur Analyse nochmals aus ganz reinen Materialien hergestellt, sorgfältig mit Benzol gewaschen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure von letzterem befreit.

1. 0,2996 Grm. Substanz lieferten 0,6698 Grm. CO_2 = 62,85 % C und 0,1745 Grm. H_2O = 6,67 % H.

2. 0,3937 Grm. Substanz lieferten bei 761 Mm. Druck und 20° 56,5 Ccm = 16,44 % N.

	Berechnet nach Formel $C_{18}H_{22}N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C_{18}	63,16	62,85 %	—
H_{22}	6,43	6,67 „	—
N_4	16,37	—	16,44 %
O_3	14,04	—	—
	100,00		

Demgemäss ist der bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid schon in der Kälte sich bildende Körper das durch einfache Addition der Verbindungen gemäss der oben gegebenen Gleichung entstehende Phenylhydrazinsalz der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure.

Bei einem Versuch, aus demselben die Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure abzuscheiden, zeigte sich, dass diese nicht beständig ist, vielmehr nach Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-C-CONH-NHC_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-C-CO \\ \| \\ CH_3-C-CO \end{matrix}\!\!>\!O + NH_2-NHC_6H_5$$

in Pyrocinchonsäureanhydrid und Phenylhydrazin zerfällt.

Etwa 1 Grm. pyrocinchonylphenylhydrazinsaures Phenylhydrazin wurde mit verdünnter Salzsäure einige Zeit geschüttelt. Der von der Lösung des salzsauren Phenylhydrazins getrennte Rückstand lieferte mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergehenden, bei 95° schmelzenden Krystalle des Pyrocinchonsäureanhydrids.

Wie schon angedeutet wurde, ist auch das pyrocinchonylphenylhydrazinsaure Phenylhydrazin äusserst unbeständig. Schon bei der Aufbewahrung färbt es sich allmählich dunkel; beim Erhitzen für sich auf 110°—120° spaltet es sich glatt in Wasser, Phenylhydrazin und ein bei 129° schmelzendes Derivat. Dieselbe Zersetzung erleidet eine alkoholische Lösung des Körpers schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller, wenn man mässig erwärmt.

Was nun den bei 129° schmelzenden Körper anbelangt, so wurde derselbe am einfachsten durch Auflösen des pyrocinchonylphenylhydrazinsauren Phenylhydrazins in heissem, verdünntem Weingeist und Umkrystallisiren der beim Erkalten dieser Lösung sich abscheidenden, wohl ausgebildeten prismatischen Krystalle dargestellt.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Resultate.

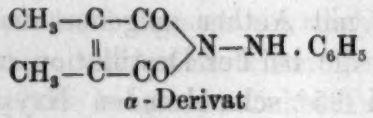
1. 0,4066 Grm. Substanz gaben 0,9926 Grm. CO_2 = 66,58 % C und 0,2086 Grm. H_2O = 5,7 % H.

2. 0,3741 Grm. Substanz gaben bei 769 Mm. Druck und 19° 42,5 Ccm = 13,21 % N.

	Berechnet nach Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_{12}	66,67	66,58 %	—
H_{12}	5,56	5,7 „	—
N_2	12,96	—	13,21 %
O_2	14,81	—	—
	100,00		

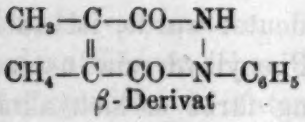
Der durch Abspaltung von einem Molekül Phenylhydrazin und einem Molekül Wasser aus dem pyrocinchonylphenylhydrazinsauren Phenylhydrazin entstandene bei 129° schmelzende Körper konnte demnach als Pyrocinchonylphenylhydrazin angesprochen werden, wobei es zunächst noch dahin gestellt blieb,

ob derselbe, gemäss der von Hötte gewählten Bezeichnung in die Reihe der α- oder β-Derivate gehört, also gemäss der Formel:



α-Derivat

oder



β-Derivat

zusammengesetzt sei.

Wie bereits erwähnt wurde, entsteht nach Hötte bei Einwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid auf einander zunächst durch einfache Addition Phtalylphenylhydrazinsäure und hieraus dann in Folge Abspaltung eines Moleküls Wasser das α-Phtalylphenylhydrazin. Wirken aber zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid ein, so bildet sich zwar ebenfalls zunächst die Phtalylphenylhydrazinsäure, diese tritt dann aber mit dem bis dahin ausser Reaction gebliebenen zweiten Molekül Phenylhydrazin in Action, indem durch Abspaltung von einem Molekül Wasser Phtalyldiphenylhydrazid entsteht, welches sofort unter Regenerirung eines Moleküles Phenylhydrazin in β-Phtalylphenylhydrazin übergeführt wird.

Wenn es nun auch Hötte nicht ausdrücklich erwähnt, so ist doch wohl anzunehmen, dass die in der ersten Phase des Processes gebildete Phtalylphenylhydrazinsäure mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin, wie das oben für die Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure nachgewiesen wurde, ein Salz bildet, und dass dieses dann erst beim Erwärmen zunächst in das Phtalylhydrazid und weiter in das β-Phtalylphenylhydrazin übergeht.

Dass beim Zusammenbringen von zwei Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid in der That zunächst das phtalylphenylhydrazinsaure Phenylhydrazin entsteht, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin wurden in den molekularen Mengenverhältnissen, jedes für sich in absolutem Benzol gelöst, zusammengebracht. Unter mässiger Wärme-

entwicklung entstand sogleich ein reichlicher voluminöser Niederschlag, welcher gesammelt, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ein fast weisses, aus äusserst kleinen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver lieferte, das zur Analyse im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,3700 Grm. gaben bei 18° u. 757 Mm. Druck 50 Ccm. = 15,54 % N.

Die Verbindung $C_{20}H_{20}N_4O_3$ des phtalylphenylhydrazinsauren Phenylhydrazins enthält 15,38 % N.

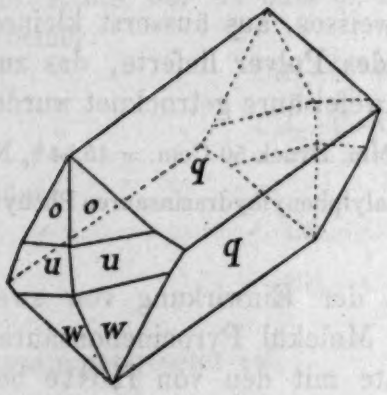
Vergleicht man nun die bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid sich ergebenden Resultate mit den von Hötte bei der gleichen Behandlung des Phtalsäureanhydrids erhaltenen, so ergiebt sich dabei eine so wesentliche Uebereinstimmung, dass es nicht gewagt erscheint, völlige Analogie der beiden Vorgänge anzunehmen und demgemäss das bei Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid entstehende Produkt als das dem β-Phtalylphenylhydrazin Hötte's entsprechende β-Pyrocinchonylphenylhydrazin anzusprechen.

Die Neigung des Pyrocinchonyldiphenylhydrazids, unter den obwaltenden Bedingungen sich sofort weiter in Phenylhydrazin und β-Pyrocinchonylphenylhydrazin zu zerlegen, erklärt wohl zur Genüge, dass die Isolirung der Verbindung nicht gelang. Uebrigens liegen auch die Temperaturen, welche die Bildung und bezw. Zersetzung der beiden entsprechenden Phtalylverbindungen bedingen, nahe bei einander (150°—160° und 160°—170°), wie durch besondere Versuche dargethan wurde.

Das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, schöne, hellgelbe, monosymmetrische Prismen, welche in Wasser so gut wie unlöslich, in Weingeist und Aether leicht, schwerer in Benzol und Chloroform löslich sind. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Uebersättigen mit Salzsäure konnte aus der Verbindung die Pyrocinchonsäure leicht regenerirt werden.

Herr W. Ramsay hat im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Dr. Groth die Verbindung mit folgenden Ergebnissen gütigst krystallographisch untersucht.

β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.



Krystallsystem monosymmetrisch:
a : b : c = 0,7644 : 1 : 1,2757
β = 86° 34′.
Beobachtete Formen (s. Fig.):
q = (011) P ∞, o = (1̄11) −P,
w = (Ī11) + P, u = (221) −2P.
Prismatisch nach der Axe a.

	Beob.:	Ber.:
q: q=(011):(01̄1)	*103°43′	—
o: q=(111):(011)	*44°46½′	—
w: q=(Ī11):(011)	*46°57½′	—
o: u=(111):(221)	14°34′	14°33′
u:w=(221):(11Ī)	37°17′	37°30′.

II. Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Chlorid der Pyrocinchonsäure.

Es handelte sich nunmehr darum, auch das α-Pyrocinchonylphenylhydrazin darzustellen, um einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der oben beschriebenen Verbindung als β-Pyrocinchonylphenylhydrazin zu liefern.

Nach M. Pickel[1]) entsteht in einfachster Weise das α-Phtalylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Phtalylchlorid gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 3NH_2{-}NHC_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N{-}NHC_6H_5 + 2HCl\,.\,NH_2{-}NHC_6H_5,$$

neben salzsaurem Phenylhydrazin, beim Zusammenbringen der Verbindungen in wasserfreiem Aether.

In analoger Weise liess sich das α-Pyrocinchonylphenylhydrazin erhalten.

Zur Darstellung des

Chlorids der Pyrocinchonsäure

wurden 12 Grm. Pyrocinchonsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Phosphorpentachlorid im Ueberschuss am Rückflusskühler einige Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit, in der sich beim Erkalten noch einige

[1]) Ueber einige Verbindungen des Phenylhydrazins. Ann. Chem. 232, 228.

Krystalle von Phosphorpentachlorid gebildet hatten, wurde langsam in Wasser gegossen. Das dadurch abgeschiedene ölige Chlorid wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

So dargestellt, bildete es eine wenig gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche wie das Pyrocinchonsäureanhydrid gegen Wasser fast reactionslos ist. Bei dem Versuch der Destillation ging es zwischen 220° und 230° über, jedoch nicht ohne sich theilweise zu zersetzen. Es konnte deshalb durch Rectification nicht in der zur Analyse erforderlichen Reinheit dargestellt werden, wohingegen seine Identität durch die folgenden Reactionen genügend festgestellt schien:

1. 1 Grm. des Chlorids, mit einer Lösung von pyrocinchonsaurem Natrium mässig erwärmt, lieferte beim Erkalten die bei 95° schmelzenden Krystalle des Pyrocinchonsäureanhydrids, wohingegen die Lösung Chlornatrium enthielt.

2. Etwa 1 Grm. des Chlorids wurde mit alkoholischem Ammoniak im Rohr zwei Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten fanden sich im Rohr zahlreiche würfelförmige Krystalle von Chlorammonium vor, während die Flüssigkeit sich auf Zusatz von Wasser trübte und an Aether bei 118° schmelzendes Pyrocinchonimid abtrat.

Zur Darstellung des α-Pyrocinchonylphenylhydrazins nach dem Vorgange von Pickel wurde nun dieses Pyrocinchonsäurechlorid (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (3 Mol.), jedes in der mehrfachen Menge absoluten Aethers gelöst, unter Abkühlung zusammengebracht, der dabei entstehende Niederschlag gesammelt, vom Aether befreit und mit warmem Wasser gewaschen.

Das Filtrat lieferte beim Eindunsten Krystalle des salzsauren Phenylhydrazins. Dasselbe wurde für eine Chlorbestimmung mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,3159 Grm. lieferten 0,3147 Grm. AgCl = 24,64 % Cl.

Die Formel $C_6H_9ClN_2$ des salzsauren Phenylhydrazins verlangt 24,57 % Cl.

Der bei der Behandlung mit Wasser ungelöst gebliebene Theil des Niederschlages war chlorfrei, schmolz bei 187° und

konnte durch Umkrystallisiren aus siedendem, 90procentigem Alkohol oder auch aus siedendem Benzol leicht gereinigt werden.

Die Analyse lieferte folgende Werthe.

1. 0,2806 Grm. Substanz gaben 0,6865 Grm. CO_2 = 66,71 % C und 0,1443 Grm. H_2O = 5,71 % H.

2. 0,2733 Grm. Substanz gaben bei 751,5 Mm. Druck und 18° 31,5 Ccm. = 13,16 % N.

3. 0,2757 Grm. Substanz gaben bei 758,5 Mm. Druck und 15° 31,5 Ccm. = 13,14 % N.

	Berechnet nach Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_{12}	66,67	66,71 %	—	—
H_{12}	5,56	5,71 „	—	—
N_2	12,96	—	13,16	13,14 %
O_2	14,81	—	—	—
	100,00			

Demgemäss ist der bei der Einwirkung von drei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonchlorid ausser salzsaurem Phenylhydrazin entstehende und bei 187° schmelzende Körper Pyrocinchonylphenylhydrazin und als ein Isomeres des bei 129° schmelzenden Hydrazins anzusehen. Da erstere Verbindung unzweifelhaft das α-Derivat darstellt, so bleibt für die letztere Verbindung als einfachste Annahme übrig, dass sie das β-Derivat darstellt.

Das bei 178° schmelzende β-Pyrocinchonylphenylhydrazin bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, äusserst zarte, gelbe Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol und Benzol sich lösen, in Wasser unlöslich sind. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird aus der Verbindung wie aus der isomeren, unter Abspaltung von Phenylhydrazin, Pyrocinchonsäure erzeugt.

III. Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.[1])

Beim Zusammenbringen der in Aether oder Benzol gelösten Verbindungen bildete sich sofort unter Wärmeentwick-

[1]) Ueber die Darstellung des Anhydrids vergl. die Abhandlung von R. Otto u. G. Holst, dies. Journ. 41, 460.

lung und deutlicher Gasentbindung ein reichlicher, voluminöser Niederschlag (N), und zwar fand bei allmählichem Zusatz des Phenylhydrazins zu einer concentrirten Lösung von 4 Grm. des Anhydrids so lange von neuem Einwirkung statt, bis auf 4 Grm. des Anhydrids ungefähr 9 Grm. Phenylhydrazin, oder auf ein Molekül Anhydrid vier Moleküle Phenylhydrazin verbraucht waren.

Der entstandene Niederschlag wurde wiederholt mit warmem Wasser gewaschen. Das Filtrat lieferte beim Eindunsten Krystalle, welche alle Eigenschaften des salzsauren Phenylhydrazins besassen. Ihr Gewicht betrug 5,3 Grm. Bei der Analyse der aus heissem Wasser umkrystallisirten Verbindung wurden folgende Resultate erhalten.

1. 0,417 Grm. Salz lieferten bei 21° und 761,5 Mm. Druck 71 Ccm. = 19,42% N.
2. 0,3252 Grm. Salz lieferten 0,3246 Grm. AgCl = 24,7% Cl.
3. 0,2602 Grm. Salz lieferten 0,2613 Grm. AgCl = 24,8% Cl.

	Berechnet nach Formel $NH_2 . NHC_6H_5$, HCl:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_6	49,83	—	—	—
H_9	6,23	—	—	—
N_2	19,37	1942 %	—	—
Cl	24,57	—	24,2	24,8 %
	100,00			

Berücksichtigt man nun, dass aus 4 Grm. Anhydrid 5,3 Grm. Phenylhydrazinhydrochlorat (theoretisch 5,78) erhalten wurden, so berechnet sich, dass unter Mitwirkung von einem Molekül des Anhydrids zwei Moleküle Phenylhydrazinhydrochlorat gebildet und demgemäss der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, wie es schon deren symmetrische Constitution erwarten liess, beide Chloratome entzogen waren.

Der in Wasser unlösliche Theil des Niederschlages (N) zeigte nach dem Trocknen den Schmelzp. 129°, und verhielt sich auch im übrigen wie das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin. Durch verdünnte Kalilauge wurde er z. B. leicht unter Bildung von Pyrocinchonsäure (Schmelzp. 95°) zerlegt.

Seine Analyse führte zu folgenden Resultaten.

1. 0,4066 Grm. Substanz gaben 0,9926 Grm. CO_2 und 0,2086 Grm. H_2O = 66,58% C und 5,70% H.

2. 0,3741 Grm. Substanz gaben bei 19° und 769 Mm. 42,5 Ccm. = 13,21 % N.

	Berechnet nach Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_{12}	66,67	66,58 %	—
H_{12}	5,56	5,70 „	—
N_2	12,96	—	13,21 %
O_2	14,81	—	—
	100,00		

Der bei der Einwirkung von vier Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül des Anhydrids der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure ausser zwei Molekülen salzsauren Phenylhydrazins entstehende Körper ist also unzweifelhaft mit dem aus Phenylhydrazin und Pyrocinchonsäureanhydrid entstehenden β-Pyrocinchonylphenylhydrazin identisch.

Dieser glatte und leicht sich vollziehende Uebergang des Anhydrids der Dichlordimethylbernsteinsäure in ein Derivat der Pyrocinchonsäure ist um so bemerkenswerther, als bei Einwirkung von molekularem Silber auf Dichlordimethylbernsteinsäure, den Angaben von R. Otto und H. Beckurts zu Folge[1]), nur sehr geringe Mengen von Pyrocinchonsäure entstehen. Die nun nachgewiesene leichte Verwandlung der chlorhaltigen Säure in die Pyrocinchonsäure beseitigt auch den leisesten etwa noch vorhandenen Zweifel hinsichtlich der verwandtschaftlichen Beziehungen der beiden Verbindungen, beweist ganz exakt, dass die Pyrocinchonsäure als die durch Abspaltung von 2 Chloratomen aus der Dichlordimethylbernsteinsäure entstehende und dieser entsprechende ungesättigtere Säure anzusehen ist.

Wie war nun der Process verlaufen?

Zur Bildung des salzsauren Phenylhydrazins ist ausser der Abspaltung von Chlor auch die von Wasserstoff erforderlich. Da nun die Pyrocinchonsäure und Dichlordimethylbernsteinsäure in ihren Molekülen die gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, eine Abspaltung von Wasserstoff aus den Methylgruppen der letzteren füglich nicht denkbar ist, so konnte der zur Bildung des salzsauren Phenylhydrazins erforderliche Wasserstoff nur dem Molekül des Phenylhydrazins

[1]) Ber. 18, 853.

entnommen werden, und zwar machten es die bisher über die Einwirkung von Chlor auf Phenylhydrazin bekannten Thatsachen wahrscheinlich, dass die beiden Chloratome des Anhydrids mit zwei Wasserstoffatomen eines Moleküls Phenylhydrazins sich vereinigten und der Rest des letzteren gemäss der Gleichung:

$$2Cl + NH_2.NHC_6H_5 = 2HCl + 2N + C_6H_6$$

in Stickstoff und Benzol zerfiel.

Wenn nun auch das bei der Reaction entweichende Gas mit Leichtigkeit als Stickstoff erkannt werden konnte, so wollte es doch nicht gelingen, die geringen Mengen des unter der obigen Voraussetzung entstehenden Benzols in der ätherischen Flüssigkeit mit Sicherheit nachzuweisen, und so schien es denn zur weiteren Bestätigung der angenommenen Zersetzungsgleichung angezeigt, den Versuch unter Bedingungen zu wiederholen, die wenigstens die Menge des auftretenden Stickgases einigermassen exakt zu bestimmen gestatteten.

Zu dem Zwecke wurden 1,3 Grm. Anhydrid mit 2,9 Grm Phenylhydrazin, beide für sich in wenig absolutem Benzol gelöst, ersteres ohne weiteres, letzteres in einem kleinen Glas, in eine kleine Flasche gebracht und nach Verschluss derselben gemischt. Das entweichende Gas wurde über Wasser einem Eudiometer zugeführt, und zwar durch ein Glasrohr, welches so weit in das Eudiometer hineinreichte, dass nach Beendigung des Processes das Gas im Zersetzungsapparat in directer Verbindung mit dem im Eudiometer stand. Das nach einigen Stunden in diesem abgelesene Gasvolumen betrug bei 19° und 762 Mm. 155 Ccm., entsprechend 0,1787 Grm. Stickstoff.

Bei Zugrundelegung der obigen Gleichung hätten 0,1846 Grm. Stickstoff sich ergeben müssen.

Somit lässt sich wohl annehmen, dass der in Rede stehende Vorgang durch die gegebene Gleichung ausgedrückt wird.

IV. Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure.

Die soeben erörterte, durch Phenylhydrazin bewirkte Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die ihr entsprechende ungesättigtere Säure liess es interessant genug erscheinen, die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Anhydride anderer halogensubstituirter Säuren kennen zu lernen.

Im Folgenden soll deshalb die zunächst nur zwischen Phenylhydrazin und dem Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure festgestellte Reaction erörtert werden.

Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure.

Die Darstellung der Verbindung geschah nach dem von R. Otto und H. Beckurts[1]) angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure. Das Reactionsprodukt aus 100 Grm. der Säure wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Die bei 196°—200° anfgefangene Fraction, welche durch längeres Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk von Salzsäure befreit war und nachdem mit Silbernitratlösung sich nicht mehr trübte, ergab i. D. 52,25% Chlor.

Das α-Dichlorpropionsäureanhydrid verlangt 52,98% Chlor.

Der Siedepunkt des α-Dichlorpropionsäureanhydrids scheint also in der Nähe von 200° zu liegen. Otto und Beckurts analysirten die bei 190°—192° siedende, wohl noch etwas Säure enthaltende Fraction und fanden 51,3% Chlor.

Das α-Dichlorpropionsäureanhydrid bildet eine farblose, eigenthümlich riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche begierig Wasser anzieht und sich dabei in die Säure verwandelt. Es gelingt leicht, dasselbe durch Eintragen in absoluten Alkohol in den bei 155°—160° siedenden Ester, und durch Behandeln des letzteren mit verdünntem Ammoniak in das bei 116° schmelzende Amid überzuführen.

Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf α-Dichlorpropionsäure wird deren Anhydrid gebildet. Indessen war die Ausbeute weit geringer, als bei der Darstellung mit Phosphortrichlorid.

Zu 12 Grm. des bei 196°—200° siedenden und zur Vermeidung einer zu stürmischen Reaction mit dem doppelten Volumen Benzol vermischten Anhydrids wurde nun solange Phenylhydrazin hinzugefügt, als noch Einwirkung stattfand. Unter bedeutender Wärmeentwicklung schied sich eine reichliche Menge glänzender Krystallflittern ab, welche denen des

[1]) Chlorid der α-Dichlorpropionsäure. Ber. 11, 388.

salzsauren Phenylhydrazins glichen und sich auch sonst wie dieses verhielten.

Die ganze Masse wurde nun nach dem Abdunsten des Benzols mit Wasser versetzt und gehörig durchgeschüttelt. Auf dem Filter blieb eine dunkel gefärbte, zähe Masse zurück, welche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und Digeriren der Lösung mit Thierkohle gereinigt, schliesslich schön weisse, glänzende Krystallflittern lieferte, welche glatt bei 163° schmolzen. (K.)

Das wässrige Filtrat wurde eingedunstet, und das sich abscheidende salzsaure Phenylhydrazin nach öfterem Umkrystallisiren durch eine Stickstoffbestimmung als solches bestätigt.

0,3023 Grm. Substanz gaben bei 25° u. 752 Mm. 53,5 Ccm. = 19,52 % N.
Das salzsaure Phenylhydrazin $C_6H_9N_2Cl$ enthält 19,37 % N.

Damit war die Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin, also auch der Austritt von Chlor aus dem Radical der α-Dichlorpropionsäure erwiesen, und zwar mussten, da das erhaltene, bei 163° schmelzende Derivat (K) chlorfrei war, alle vier Chloratome des α-Dichlorpropionsäureanhydrids ausgetreten sein.

Dieses konnte nun, wie bei dem Anhydrid der α-Dichlors-dimethylbernsteinsäure, in der Weise geschehen sein, dass die durch den Austritt des Chlors frei werdenden Affinitäten sich gegenseitig sättigten, je zwei Atome Chlor mit zwei Atomen Wasserstoff je eines Moleküls Phenylhydrazin sich zu Chlorwasserstoff vereinigten und der Rest des Phenylhydrazins in Stickstoff und Benzol zerfiel:

$$4Cl + 2NH_2 . NHC_6H_5 = 4HCl + 4N + 2C_6H_6.$$

Der Umstand indessen, dass während der Einwirkung eine Entwicklung von Stickstoff nicht stattfand, im Verein mit dem hohen Stickstoffgehalt des Derivats, liess einen derartigen Verlauf des Processes ausgeschlossen erscheinen. Beides wurde vielmehr nur erklärlich, wenn man annahm, dass ausser der Anlagerung eines Phenylhydrazinrestes an das Radical der α-Dichlorpropionsäure auch der Eintritt eines solchen an die Stelle der ausgeschiedenen Chloratome und damit eine Sättigung der durch den Austritt zweier Chloratome einerseits frei gewordenen Affinitäten stattgefunden hatte. Anzunehmen ist, dass auch hier, wie bei der Vereinigung des Pyrocinchonyl-

chlorids mit Phenylhydrazin, je zwei Atome Chlor mit den beiden Amidwasserstoffatomen je eines Moleküls Phenylhydrazin sich vereinigten, so dass der sich anlagernde Phenylhydrazinrest der Formel $=N-NHC_6H_5$ entspricht.

Die Analyse des bei 163° schmelzenden Derivats (K) lieferte nun für einen im Sinne dieser Betrachtungen entstehenden Körper durchaus stimmende Werthe.

1. 0,3388 Grm. gaben bei 22° u. 762,5 Mm. 63,5 Ccm. Stickstoff = 21,3%.
2. 0,2494 Grm. gaben bei 18° u. 755 Mm. 46,0 Ccm. Stickstoff = 21,16%.
3. 0,2360 Grm. gaben 0,5818 Grm. CO_2 = 67,22% C und 0,1328 Grm. H_2O = 6,25% H.

	Berechnet nach Formel $C_{15}H_{16}N_4O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_{15}	67,17	—	—	67,22 %
H_{16}	5,97	—	—	6,25 „
N_4	20,89	21,32	21,16 %	—
O	5,97	—	—	—
	100,00			

Demnach ist das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure ausser salzsaurem Phenylhydrazin entstehende Derivat aufzufassen als ein Propionylphenylhydrazin, in dem die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch den zweiwerthigen Phenylhydrazinrest $=N-NHC_6H_5$ ersetzt sind:

$$\begin{matrix} CH_3-CCl_2-CO \\ \\ CH_3-CCl_2-CO \end{matrix}\Big\rangle O + 8\,NH_2-NHC_6H_5$$

$$= 2\begin{matrix} CH_3-C-CO-NH-NHC_6H_5 \\ \| \\ N-NHC_6H_5 \end{matrix} + 4\,(NH_2-NHC_6H_5\,,\,HCl) + H_2O.$$

Der bei 163° schmelzende Körper bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, fast weisse, glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser nur sehr wenig, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol kann man das Derivat auch in wohl ausgebildeten, schwach gelb gefärbten, zu quastenartigen Bündeln vereinigten, prismatischen Krystallen erhalten.

Es lohnt sich gewiss der Mühe, noch andere Anhydride gechlorter Säuren in Bezug auf ihr Verhalten zu Phenylhydradin zu studiren, um die dabei zweifelsohne stattfindenden Gesetzmässigkeiten ausfindig zu machen.

Zum Schluss möge noch erwähnt werden, dass die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und der α-Dichlorpropionsäure stattfindende Abspaltung von Chlor und Bildung von Phenylhydrazinhydrochlorat bei der gleichen Behandlung der Säuren selbst weder in der Kälte noch beim Erwärmen eintrat.

Im Nachstehenden sollen schlisslich die wichtigeren Resultate der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen kurz zusammengefasst werden.

I. Durch Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid entsteht zunächst durch einfache Addition das Phenylhydrazinsalz der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure, welches dann weiter durch Abspaltung von je einem Molekül Wasser und Phenylhydrazin in das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin übergeht. Dabei entsteht wahrscheinlich, indem zunächst nur der Austritt von Wasser erfolgt, als Zwischenprodukt das Pyrocinchonyldiphenylhydrazid.

II. Bei der Wechselwirkung zwischen drei Molekülen Phenylhydrazin und einem Molekül Pyrocinchonchlorid entsteht ausser zwei Molekülen salzsauren Phenylhydrazins das α-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

III. Bei der Vereinigung von Phenylhydrazin mit dem Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure treten vier Moleküle Hydrazin mit einem Molekül Anhydrid in Reaction, und es entsteht ausser salzsaurem Phenylhydrazin, Stickstoff und wahrscheinlich Benzol das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

IV. Dahingegen geht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure der Process so vor sich, dass acht Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül des Anhydrids in Wechselwirkung treten, indem dabei sowohl eine Anlagerung des einwerthigen Phenylhydrazinrestes $-NH-NH-C_6H_5$ an das Radical der α-Dichlorpropionsäure, als auch Eintritt des zweiwerthigen Phenylhydrazinrestes $=N-NH-C_6H_5$ für die beiden Chloratome stattfindet, wobei ausserdem ein Molekül Wasser und vier Moleküle salzsauren Phenylhydrazins entstehen.

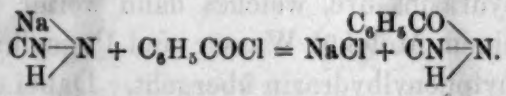
Braunschweig, im Februar 1890.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid bei Gegenwart von Aethyläther;

von

Wilhelm Buddéus.

Im Jahre 1876 versuchte Gerlich[1]), Benzoylcyanamid, $CNNHCOC_6H_5$ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in wasser- und alkoholfreiem Aether suspendirtes Natriumcyanamid NaNHCN, zu gleichen Molekülen, darzustellen nach folgender Gleichung:



Die Isolirung des vermuthlich entstandenen Körpers gelang ihm indess nicht, er beschränkte sich daher auf die Untersuchung einiger anderer Produkte, welche sich durch Zersetzung des ursprünglich gebildeten Benzoylcyanamids bildeten. So hatte Gerlich durch trockne Destillation des Tribenzoylmelamins, das vermuthlich durch Polymerisation des Benzoylcyanamids entstanden war, einen Körper dargestellt, welcher sich äusserst indifferent verhielt, bei 360° noch nicht schmolz, bei höherer Temperatur jedoch unzersetzt sublimirte. Gerlich berechnete aus seinen Analysen die Formel $(C_7H_6N_2)_x$. Die Bildung des Körpers solllte nach folgender Gleichung ihre Erklärung finden:

$$x(C_6H_5CONHCN)_3 = xC_6H_5CN + xCO_2 + xHCN + \underline{(C_7H_6N_2)_x} + (C_6H_5COCNNH)_x.$$

(Dibenzoyldicyandiamid).

Auf Anregung des Hrn. Prof. Drechsel unternahm ich die folgende Untersuchung in der Absicht, den von Gerlich mit Pseudotriphenylmelamin bezeichneten Körper $(C_7H_6N_2)_x$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. — Wenngleich sich im Laufe meiner Untersuchung herausstellte, dass der Körper nicht die Zusammensetzung $(C_7H_6N_2)_x$ besitzt, überhaupt der Gang der Reaction in einigen Punkten von dem,

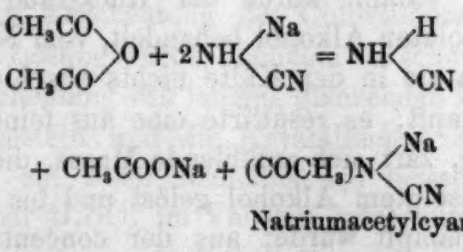
[1]) Dies. Journ. [2] 13, 270.

von Gerlich beschriebenen, abweicht, so will ich doch die Resultate meiner Untersuchung, da sie in mancher Hinsicht von Interesse sind, in der folgenden Abhandlung veröffentlichen.

I. Einwirkung von 1 Mol. Chlorbenzoyl auf 2 Mol. Natriumcyanamid.

1. Benzoylcyanamid.

Wie schon gesagt, gelang es Gerlich nicht, Benzoylcyanamid aus Chlorbenzoyl und Natriumcyanamid, bei Anwendung gleicher Moleküle, darzustellen. — Unterdessen haben Bässler[1]) und Mertens[2]) gefunden, dass die säuresubstituirten Cyanamide starke Säuren sind und wohl charakterisirte Salze liefern. — So stellte Mertens die Cyamide der Fettsäuren dar, indem er die Säureanhydride (1 Mol.) auf Natriumcyamid (2 Mol.) bei Gegenwart von absolutem Aether einwirken liess. Es resultirte dabei ein Gemenge von fettsaurem Natron und der Natriumverbindung des Fettsäurecyamids, die ätherische Flüssigkeit enthielt Cyanamid:



Natriumacetylcyamid

Da bis jetzt noch kein Cyamid bekannt war, dessen Wasserstoffatome durch aromatische Säureradicale vertreten sind, und mir die Darstellung des Benzoylcyanamids zur Gewinnung von Tribenzoylmelamin wünschenswerth erschien, so will ich im Folgenden die Methode zur Darstellung des Benzoylcyanamids und seiner Salze beschreiben, bevor ich zu der von Gerlich beschriebenen Bildung des Tribenzoylmelamins übergehe. Das zu sämmtlichen Versuchen verwandte Cyanamid war aus selbst bereitetem, aus Rhodanammonium gewonnenen Sulfoharnstoff durch Desulfhydrirung mit reinem

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 125. [2]) Das. **17**, 1.

alkalifreien präcipitirten Quecksilberoxyd dargestellt; das Natriumcyanamid durch Fällen der alkoholischen Cyanamidlösung mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol und nachherigen Zusatz von Aether.

---

24 Grm. vollkommen trocknes Natriumcyamid wurden in einem geräumigen Kolben mit absolutem, über Natrium rectificirten Aether übergossen; der Kolben stand mit einem Rückflusskühler, an dessen Ende zur Abhaltung der Feuchtigkeit ein Chlorcalciumrohr angebracht war, in Verbindung. Nun wurden 26 Grm. Benzoylchlorid, mit abs. Aether verdünnt, portionenweise zugegeben, und jedesmal der Kolben kräftig umgeschüttelt; nach einiger Zeit fing der Aether an, heftig zu sieden, ich kühlte deshalb den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser; nachdem alles Chlorbenzoyl zugegeben, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, nach welcher Zeit der Geruch nach Chlorbenzoyl völlig verschwunden war. Die weisse Masse wurde nun abgesaugt und so lange mit Aether gewaschen, bis derselbe kein Cyanamid mehr enthielt; sodann wurde der Rückstand mehrmals mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, vom NaCl filtrirt, und die Lösung, da sie in der Kälte nichts abschied, bis fast zur Trockne verdampft; es resultirte eine aus feinen Prismen bestehende weisse, zart sich anfühlende Masse, die zur Reinigung nochmals in absolutem Alkohol gelöst und bis auf ein kleines Volumen abgedampft wurde; aus der concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich schön ausgebildete prismatische Nadeln ab, welche nach dem Absaugen zwischen Fliesspapier getrocknet und zu folgenden Versuchen benutzt wurden:

10 Grm. der Verbindung wurden in Wasser gelöst und mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat versetzt, wobei ein weisser, voluminöser Niederschlag entstand, der am Licht sehr beständig ist. Derselbe wurde vollständig ausgewaschen, zuletzt mit Wasser, dem eine Spur Ammoniak zugesetzt war, um eine kleine Menge Chlorsilber aufzunehmen; nach dem Trocknen im Vacuum über conc. H_2SO_4 bis zum constanten Gewicht gab die Verbindung bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1917 Grm. gaben mit CuO und vorgelegtem Cu zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,2692 Grm. CO_2 und 0,0417 Grm. H_2O und 0,0815 Grm. Ag, entsprechend 38,29 % C, 2,41 % H, 42,36 % Ag.

0,3585 Grm. gaben 34,6 Ccm. N bei 20° und 750 Mm. B., entsprechend 11,14 %.

0,2442 Grm. ergaben 0,0103 Grm. metall. Silber, entsprechend 42,18 %.

	Berechnet für $Ag(C_6H_5CO)NCN$:	Gefunden:	
Ag	42,46	42,36	42,18 %
H_5	1,99	2,41	—
C_8	38,10	38,29	—
N_2	11,11	—	11,14 „
O	6,35	—	—

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Silberbenzoylcyamid; die Reaction verlief also in der erwarteten Weise:

$$2\,NaNHCN + C_6H_5COCl = NaCl + CNNH_2 + Na(C_6H_5CO)NCN.$$
Natriumbenzoylcyamid.

Im Besitze einer grösseren Portion des Silbersalzes benutzte ich dasselbe gleich zur Darstellung des Benzoylcyamids.

10 Grm. wurden in Wasser vertheilt und mit der genau berechneten Menge titrirter Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Abscheidung des Chlorsilbers digerirt. Die heiss abfiltrirte Lösung wurde, nachdem sie schon in der Wärme reichliche Ausscheidung von langen, glänzenden Nadeln gegeben, in die Kälte gestellt und die Krystallmasse abgesaugt. Zur Analyse wurde ein Theil nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet und analysirt.

0,1648 Grm. gaben, mit CuO und vorgelegtem Cu zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,3972 Grm. CO_2 und 0,0709 Grm. H_2O, entsprechend 65,73 % C und 4,78 %; 0,2751 Grm. gaben 0,6651 Grm. CO_2 und 0,1034 Grm. H_2O, entsprechend 65,93 % C und 4,17 % H.

0,1098 Grm. gaben 18,6 Ccm. N bei 23° und 750 B., entsprechend 18,95 %; 0,2287 Grm. gaben 39,6 Ccm. N bei 23° und 754 Mm. B., entsprechend 19,25 %.

	Berechnet für $C_6H_5CO.NH.CN$:	Gefunden:	
C_8	65,75	65,73	65,93 %
H_6	4,11	4,78	4,17 „
N_2	19,18	18,95	19,25 „
O	10,96	—	—

Die Zahlen stimmen auf die empirische Formel $C_8H_6N_2O$ oder $C_6H_5CONHCN$.

Wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser lag es nahe, das Benzoylcyanamid direct durch Fällen der Lösung des Natriumbenzoylcyanamids mit einer Säure zu erhalten. — Die Darstellung gestaltete sich dadurch insofern sehr einfach, als das Gemenge von Chlornatrium und Natriumbenzoylcyanamid, nach dem Auswaschen mit Aether, in Wasser gelöst, und durch Zusatz von conc. Salzsäure das Benzoylcyamid ausgefällt wurde. Das in der ätherischen Lösung des Reactionsproduktes enthaltene Cyanamid wurde nach Abdunsten des Aethers in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer Lösung von Natriumäthylat versetzt; das so wieder gewonnene Natriumcyanamid macht die Hälfte des ursprünglich angewandten aus. Bei öfterer Wiederholung kann man auf diese Weise nahezu das ganze Natriumcyanamid in Natriumbenzoylcyanamid überführen.

Ich erhielt so aus 70 Grm. NaNHCN das erste Mal 73 Grm. Benzoylcyamid (berechnet 79 Grm.), bei der zweiten Behandlung 34 Grm. (berechnet 39,5) und die beiden letzten Male 15 und 6 Grm., im Ganzen also 128 Grm. (berechnet 160 Grm.)

Durch Fällen mit Salzsäure dargestellt, bildet das Benzoylcyanamid feine, lange, rhombische Nadeln; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwer löst es sich in Benzol, nicht in Petroleumäther (Unterschied und Trennungsmittel von Benzoësäure); am schönsten krystallisirt es aus Aceton in derben, rhombischen, gut ausgebildeten Prismen.

Bei 126° schmilzt es unter gleichzeitiger Gelbfärbung und vollständiger Zersetzung. — In Wasser löst es sich etwas leichter als Benzoësäure.

25 Ccm. einer bei 20° gesättigten Lösung hinterliessen beim Verdunsten 0,0871 Grm.

50 Ccm., bei 20° gesättigt, hinterliessen 0,1750 Grm. — 1 Lit. Wasser löst also 3,5 Grm. bei 20° oder ein Theil braucht 283 Theile Wasser von 20° zur Lösung.

Die Formel $C_8H_6N_2O$ drückt nur die empirische Formel für die Verbindung aus; nach der Schwerlöslichkeit zu schliessen, wäre es immerhin möglich, dass der vorliegende Körper ein Polymeres des Benzoylcyamids wäre; um vollständig sicher zu sein, dass der vorliegenden Verbindung thatsächlich die Formel $C_6H_5CONHCN$ zukommt, wurde ein Theil des aus Natriumbenzoylcyamid durch Salzsäure gefällten Körpers in verdünnter

Natronlauge gelöst, völlig neutralisirt und mit Silbernitratlösung gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen auf seinen Silbergehalt geprüft:

0,5254 Grm. gaben 0,2232 Grm. Ag, entsprechend 42,55 %; berechnet für Silberbenzoylcyamid 42,46 %.

Ferner sprechen für die einfache Formel $C_6H_5CONHCN$: Die Löslichkeit in Aether; die substituirten Dicyandiamide sowie Dicyandiamid sind schwer löslich darin.

Die alkoholische Lösung des Benzoylcyamids wird durch Natrium- und Kaliumäthylatlösung gefällt, besonders auf Zusatz von Aether; Dicyandiamid und die substituirten Dicyandiamide zeigen dies Verhalten nicht.

Die wässrige Lösung des Benzoylcyamids reagirt stark sauer und fällen organische Säuren das Benzoylcyamid aus seinen Salzen nicht aus, das Benzoylcyamid ist in Folge dessen in essigsaurer Natronlösung leicht löslich.

Die Salze des Benzolcyamids reagiren alle neutral.

Der stark säureartige Charakter des Benzolcyamids ist leicht erklärlich durch die beiden an die Imidgruppe gebundenen negativen Radicale C_6H_5CO und CN.

Das Benzoylcyamid zersetzt sich beim Erhitzen für sich über seinen Schmelzpunkt in Benzonitril, Kohlensäure und Dicyandiamid.

In einem schräg liegenden Kölbchen erhitzte ich ungefähr 10 Grm. Benzoylcyamid im Oelbad allmählich von 120° auf 130°, bis die Reaction nachgelassen. Das Kölbchen stand mit einer Waschflasche in Verbindung, die Barytwasser enthielt; ein starker Niederschlag von $BaCO_3$ zeigte die Entwicklung von CO_2 an. Der Rückstand, der stark nach Benzonitril roch, wurde mit wenig absolutem Aether digerirt, und die gelblich gefärbte ätherische Lösung von dem zurückbleibenden weissen Pulver abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, das rückständige Oel über einem Körnchen $CaCl_2$ getrocknet und darauf fractionirt. Es ging fast vollständig bei 190° über, mit Natronlauge gekocht, entwickelte es NH_3, die Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure Benzoësäure, die durch den Schmelzp. 120° als solche erkannt wurde. Das Oel ist also Benzonitril. Der weisse, beim Behandeln mit Aether gebliebene Rückstand wurde aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sein

Schmelzp. lag bei 206°. Ein kleiner Theil davon wurde in Wasser gelöst und, mit einem Tropfen HCl versetzt, abgedampft. Der Rückstand gab darauf mit $CuSO_4$-Lösung und HNaO eine violette Färbung, welche durch die Anwesenheit von Dicyandiamidin bedingt ist. Der Körper bestand also aus Dicyandiamid.

Die Reaction verlief nach der Gleichung:

$$4C_6H_5CONHCN = 4C_6H_5CN + 2CO_2 + (CNNH_2)_2.$$

Die Versuche, die ich anstellte, um aus Benzoylcyamid durch Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln Tribenzoylmelanin zu erhalten, gaben sämmtlich ein negatives Resultat. Es bildete sich meistens nur eine Spur einer gelben, zähen Substanz, die bei weitem nicht zu einer Analyse hinreichte.

Mit absol. Aether im Rohr eingeschlossen und mehrere Tage auf 120° erhitzt, bildete sich etwas gelbe Substanz; der grösste Theil blieb unzersetzt, während sich bei höherem Erhitzen das Benzoylcyamid nach der vorher beschriebenen Gleichung in CO_2, C_6H_5CN und Dicyandiamid zersetzt.

Mit absol. Alkohol im Rohr eingeschlossen und auf 100° erhitzt, überhaupt schon beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zerfällt das Benzoylcyamid damit glatt in Benzoëester und Cyanamid:

$$C_6H_5CONHCN + C_2H_5OH = CNNH_2 + C_6H_5CO.O.C_2H_5.$$

Der Benzoëester wurde durch Benzol von Cyanamid, das an seinen charakteristischen Reactionen mit Blei-, Kupfer- und Silberlösungen erkannt wurde, getrennt; das nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Oel wurde fractionirt und ging fast vollständig bei 210°—212° über. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1550 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4081 Grm. CO_2 und 0,0962 Grm. H_2O, entspr. 71,81% C und 6,89% H.

	Für Benzoëester ber. $C_9H_{10}O_2$:	Gefunden:
C_9	72,00	71,81 %
H_{10}	6,67	6,89 „
O_2	21,33	—

Das Oel bestand also aus Benzoësäureäthylester.

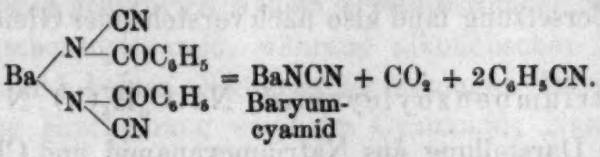
Mit Wasser im Rohr auf 120° erhitzt, zerfällt das Benzoylcyamid in Dicyandiamid, Benzoësäure und etwas Ammoniak.

$$2C_6H_5CONHCN + 2H_2O = 2C_6H_5COOH + (CNNH_2)_2.$$

Dicyandiamid wurde durch seinen Schmelzp. 206° und durch die Dicyandiamidinreaction nachgewiesen; Benzoësäure durch Schmelzp. 121° und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Als ich das Benzoylcyamid mit höher siedenden Alkoholen (Glycerin, Amylalkohol) erhitzte, bildete sich stets der entsprechende Benzoësäureester; beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 wurde das Benzoylcyamid unter Verpuffung zersetzt.

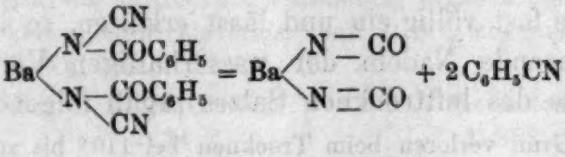
Bevor ich jedoch zu der Darstellung des Gerlich'schen Körpers übergehe, will ich noch einige Salze des Benzoylcyamids kurz beschreiben. Dieselben krystallisiren alle sehr schön und lösen sich, mit Ausnahme des Silbersalzes, leicht in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zerfallen die Benzoylcyamide der alkalischen Erden, ähnlich wie das Benzoylcyamid selbst, in Cyanamide der Metalle, CO_2 und Benzonitril:

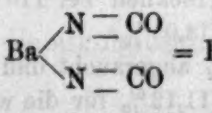


$= BaNCN + CO_2 + 2C_6H_5CN.$

Baryumcyamid

Bei nicht zu starkem Erhitzen bilden sich erst Cyanate, die dann weiter in Cyamide und CO_2 zerfallen:





$= BaNCN + CO_2.$

Die Alkalibenzoylcyamide bilden daher, da sich die Alkalicyanate bei starkem Erhitzen nicht zersetzen, nur CO_2 und Cyanate:

$$NaC_6H_5CONCN = NaNCO + C_6H_5CN.$$

Zum Zwecke des Nachweises der Zersetzungsgleichung des Baryumbenzoylcyamids wurden ca. 5 Grm. des Salzes nach dem Trocknen bei 100° in einer Retorte im Vacuum erhitzt. Die Retorte stand mit einer Waschflasche, die $Ba(OH)_2$ enthielt, in Verbindung, der Hals der Retorte war an einer Stelle zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Beim Erhitzen auf ungefähr 200° (bis dahin wurde die Erhitzung im Paraffinbade

vorgenommen) begann eine starke Entwicklung von Benzonitrildämpfen, die sich in der Kugel zu öligen Tröpfchen verdichteten. Beim Erhitzen über dem Brenner bis zur dunklen Rothgluth begann eine langsame Entwicklung von CO_2, und es entstand in der das Barytwasser enthaltenden Waschflasche ein weisser Niederschlag von $BaCO_3$. Der Rückstand, der etwas Kohle enthielt, wurde mit heissem Wasser aufgenommen, die Lösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als kein Niederschlag mehr entstand, und vom gebildeten $BaSO_4$ abfiltrirt. Die Lösung gab mit essigsaurem Blei auf nachherigen Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, ebenso mit ammoniakalischer Silberlösung; mit schwefelsaurem Kupfer und Neutralisation mit Natronlauge entstand ein schwarzer Niederschlag von Kupfercyamid. Das in der Kugel enthaltene Oel zeigte alle Eigenschaften des Benzonitrils.

Die Zersetzung fand also nach vorstehender Gleichung statt.

Natriumbenzoylcyamid, $Na.C_6H_5CO.N.CN$.

Seine Darstellung aus Natriumcyanamid und Chlorbenzoyl wurde schon erwähnt.

Dampft man die wässrige Lösung des Salzes auf dem Wasserbade fast völlig ein und lässt erkalten, so scheiden sich dicke, glänzende Nadeln der wasserhaltigen Verbindung ab. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Zahlen:

0,2587 Grm. verloren beim Trocknen bei 110° bis znm constanten Gewicht 0,0467 Grm. H_2O entspr. 18,05%.

0,2120 Grm. gaben mit H_2SO_4 abgeraucht und geglüht 0,0889 Grm. Na_2SO_4 = 0,0287 Grm. Na entspr. 11,12% für die wasserhaltige, 13,57% für die wasserfreie Verbindung gerechnet.

0,2225 Grm. verloren beim Trocknen bei 110° 0,0394 Grm. H_2O, entspr. 17,70%, und gaben 0,0769 Grm. Na_2SO_4 = 0,0249 Grm. Na, entsprechend 11,19% Na.

	Berechnet für $NaC_6H_5CONCN+2H_2O$:	Gefunden:	
$2H_2O$	17,63	18,05	17,70 %
Na	11,27	11,12	11,19 „

In Wasser, Alkohol, Aceton ist das Salz leicht löslich, wird jedoch durch Aether aus der concentrirten Lösung in Alkohol oder Aceton ausgefällt.

Gerlich erwähnt in seiner Arbeit, dass das Natrium-

benzoylcyamid bei der trocknen Destillation Benzonitril und cyansaures Natrium bilde. Ich überzeugte mich durch einen Versuch von der Richtigkeit seiner Angabe, obgleich Gerlich's Annahme, dass das Natriumbenzoylcyamid als Beweis für die Präexistenz des Benzoylcyamids angesehen werden könne, nicht richtig ist. Gerlich's Natriumbenzoylcyamid hatte sich erst aus der Zusammenwirkung von Cyanamid, Natriumalkoholat und Benzoylchlorid gebildet, keineswegs aus schon vorhandenem Benzoylcyamid, da sich solches bei Einwirkung gleicher Moleküle Natriumcyanamid und Benzoylchlorid nicht bilden kann.

Kaliumbenzoylcyamid, KC_6H_5CONCN.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einer alkoholischen Benzoylcyamidlösung, so entsteht sofort ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Niederschlag von Kaliumbenzoylcyamid, während alkoholisches Natron mit Benzoylcyamid keinen Niederschlag erzeugt. Es ist dies die umgekehrte Erscheinung wie beim Cyanamid; Natriumcyamid und Kaliumbenzoylcyamid sind schwer, Kaliumcyamid und Natriumbenzoylcyamid sehr leicht in Alkohol löslich.

0,6320 Grm. der lufttrocknen Verbindung ergaben nach dem Stehen über H_2SO_4 keinen Gewichtsverlust; mit H_2SO_4 abgeraucht gaben sie 0,3010 Grm. K_2SO_4, entspr. 21,35% K.

	Ber. f. KC_6H_5CONCN:	Gefunden:
K	21,14	21,35%.

Aether fällt die alkoholische Lösung des Salzes vollständig.

Ammoniumbenzoylcyamid, $C_6H_5CO(NH_4).N.CN$.

Benzoylcyamid wurde in Aether gelöst und trocknes Ammoniak eingeleitet: es schieden sich silberglänzende Blättchen von Ammoniumbenzoylcyamid ab.

Löst man Benzoylcyamid in überschüssiger heisser Ammoniaklösung, so scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumbenzoylcyamid in glänzenden Blättern aus. Die lufttrockne Substanz verlor im Exsiccator nicht an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2120 Grm. gaben 41 Ccm. N bei 20° und 752 Mm. B., entsprechend 25,50%.

0,2437 Grm. gaben 0,5245 Grm. CO_2 und 0,1228 Grm. H_2O, entsprechend 58,76 % C und 5,57 % H.

	Berechnet für $C_6H_5CO(NH_4).N.CN$:	Gefunden:	
C_8	58,89	58,76 %	—
H_9	5,52	5,57 „	—
N_3	25,77	—	25,50 %
O	9,82	—	—

In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich; Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung krystallinisch aus.

Baryumbenzoylcyanamid, $Ba(N.CN.COC_6H_5)_2 + H_2O$.

Benzoylcyamid wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryt so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis die Lösung neutral reagirte; das Filtrat wurde bis zur Krystallisation abgedampft. Dabei schieden sich glänzende Blättchen von $Ba\begin{cases} N\begin{cases} CN \\ COC_6H_5 \end{cases} \\ N\begin{cases} COC_6H_5 \\ CN \end{cases} \end{cases} + H_2O$ ab; in Alkohol ist das Salz leicht löslich, wird aber durch Aether aus der alkoholischen Lösung vollständig ausgefällt.

0,2858 Grm. verloren beim Trocknen bei 110° 0,0112 Grm. H_2O, entspr. 3,92 %, und gaben 0,1488 Grm. $BaSO_4$, entspr. 30,61 % Ba.

	Ber. f. $Ba(NC_6H_5COCN)_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,04	3,92 %
Ba	30,79	30,61 „

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz wasserfrei in kleinen rhombischen Blättchen.

Kupferbenzoylcyanamid, $Cu(N.CN.COC_6H_5)_2 + 2H_2O$.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Natriumbenzoylcyamid mit einer Lösung von $CuSO_4$, so entsteht ein grasgrüner Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und daraus in hellgrünen schönen Nädelchen krystallisirt. Aus Alkohol lässt sich das Kupfersalz nicht umkrystallisiren, da es sich äusserst leicht darin löst; Aether fällt die alkoholische Lösung nicht; im wasserfreien Zustande selbst löst sich das Salz leicht in Alkohol; schüttelt man das in Wasser vertheilte Kupfersalz mit Aether, so nimmt der Aether alles Kupfer-

benzoylcyamid auf und lässt es als grünes Pulver beim Verdunsten zurück. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt ein brauner Syrup zurück, welcher erst auf Zusatz von Aether zu einer blaugrünen Masse erstarrt, offenbar ein basisches Salz. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Kupfersalzes ergab folgende Zahlen:

0,1479 Grm. gaben beim Trocknen bei 100° (über 100° zersetzt sich das Salz) 0,1341 Grm. wasserfreies Salz, entsprechend einem Gewichtsverlust von 9,26% H_2O, und mit HNO_3 abgeraucht und geglüht: 0,0300 Grm. CuO, entsprechend 16,29% Cu.

	Ber. f. $Cu(NC_6H_5COCN)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	9,25	9,26 %
Cu	16,19	16,29 „

Bleibenzoylcyamid.

Kohlensaures Bleioxyd wurde mit Benzoylcyamid und Wasser auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction digerirt, filtrirt und das Filtrat eingedampft; es schieden sich dicke, kurze, wohlausgebildete Prismen von Bleibenzoylcyamid ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösten und aus der alkoholischen Lösung durch Aether als krystallinisches Pulver gefällt wurden.

0,2675 Grm. gaben 0,1629 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 41,57% Pb.

	Ber. f. $Pb(NC_6H_5COCN)_2$:	Gefunden:
Pb	41,65	41,57 %.

Silberbenzoylcyanamid, $AgC_6H_5CO.N.CN$.

Entsteht durch Fällen der Lösung von Natriumbenzoylcyamid mit einer Lösung von Silbernitrat. Flockiger Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich, etwas leichter in heissem Alkohol. Der Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak; in Salpetersäure unter Ausscheidung von Benzoylcyamid.

0,5254 Grm. gaben 0,2232 Grm. Ag, entsprechend 42,55%.

	Ber. f. AgC_6H_5CONCN:	Gefunden:
Ag	42,46	42,55 %.

II. Einwirkung gleicher Moleküle Natriumcyamid und Benzoylchlorid.

Wie schon bemerkt, gelang es mir nicht, das so leicht rein zu erhaltende Benzoylcyamid zu polymerisiren. Ich nahm daher die Gerlich'sche Darstellungsmethode des Tribenzoylmelanins wieder auf und will dieselbe einer etwas eingehenderen Besprechung unterziehen, da die von mir gefundenen Resultate in einzelnen Punkten von den Gerlich'schen verschieden sind.

100 Grm. Natriumcyamid wurden in einem geräumigen Kolben mit absolutem Aether überschüttet; der Kolben stand mit einem Rückflusskühler in Verbindung, an dessen Ende sich ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung der Feuchtigkeit befand; dieses stand wiederum mit einem mit verdünnter Natronlauge gefüllten Kölbchen in Verbindung. Es wurde nun allmählich durch den Kühler die auf 1 Mol. berechnete Menge Chlorbenzoyl zugegeben, und, nachdem die Heftigkeit der ersten Reaction nachgelassen, auf dem Wasserbade erhitzt. Bis zum vollständigen Verschwinden des Geruchs nach Chlorbenzoyl waren zehn Tage erforderlich. Nach dieser Zeit wurde die gelbe Masse von der gelben ätherischen Flüssigkeit abgesaugt, cyanamidfrei gewaschen und mit Wasser in einer Reibschale fein zerrieben, abfiltrirt und völlig chlorfrei gewaschen. (Eine Probe der gelben Substanz verbrannte ohne Asche auf dem Platinblech.) Die wässrige, alles Chlornatrium enthaltende Lösung wurde abgedampft, und der Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol heiss extrahirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben 2,5 Grm. Natriumbenzoylcyamid übrig; dieselben waren offenbar durch Umhüllung der Reaction entzogen.

Die ätherische, nach Gerlich blos Cyanamid und Benzonitril enthaltende Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit, und das rückständige Oel im Scheidetrichter so lange mit Wasser gewaschen, bis es an dasselbe kein Cyanamid mehr abgab. Darauf abermals mit Aether aufgenommen und abgehoben, wurde das Oel nach dem Verdunsten des Aethers in Alkohol gelöst, wobei ein beträchtlicher gelblichweisser Rückstand blieb. Derselbe wurde ein paar Mal mit

Alkohol gewaschen, getrocknet und vorläufig aufgehoben. Die von dem Rückstand abfiltrirte alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols erhitzt, das rückständige Oel über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es ging fast völlig bei 190° über, roch stark nach Benzonitril und erwies sich durch eine Stickstoffbestimmung als solches.

0,1895 Grm. gaben, mit CuO und vorgelegtem Cu verbrannt, 22,4 Ccm. N bei 18° und 750 Mm. B., entspr. 13,47%.

	Berechnet für C_6H_5CN:	Gefunden:
N	13,59	13,47 %.

Ueber 200° ging dann noch ein weisses, im Kühlrohr krystallinisch erstarrendes Sublimat über; durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, erwies es sich als Benzoësäure; der Schmelzpunkt des Sublimats lag bei 120°.

0,2352 Grm. gaben 0,5958 Grm. CO_2 und 0,1058 Grm. H_2O, entspr. 59,01% C und 4,99% H.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$:	Gefunden:
H	4,92	4,99 %
C	68,85	69,01 „

Der vorhin erwähnte, beim Lösen des Oels in Alkohol gebliebene Rückstand, wurde mit heissem Alkohol öfters extrahirt. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich feine, weisse Nadeln ab, die in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether und Wasser unlöslich waren. Der nach der Extraction zurückgebliebene gelbe amorphe Körper reichte zu einer Analyse nicht aus und bestand offenbar aus der später zu beschreibenden gelben Verbindung. Die Nadeln wurden nach dem Stehen des Alkohols in der Kälte abgesaugt und getrocknet; sie zeigten den Schmelzp. 197° (uncorr.); die Mutterlauge der Krystalle wurde verdampft und der Rückstand aus heissem Eisessig umkrystallisirt, die Krystalle mit Alkohol gewaschen und getrocknet; sie zeigten ebenfalls den Schmelzp. 197°; die eisessigsaure Mutterlauge wurde mit Wasser gefällt, der flockige Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet; er zeigte ebenfalls den Schmelzp. 197°. Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt und getrocknet.

0,2041 Grm. gaben 18,6 Ccm. N bei 16° u. 759 Mm. B., entspr. 10,61%.
0,1198 Grm. gaben 11,4 Ccm. N bei 20° u. 762 Mm. B., entspr. 10,92%.

0,2312 Grm. gaben 21,4 Ccm. N bei 18° u. 748 Mm. B., entspr. 10,52%.

0,1942 Grm. gaben 0,0784 Grm. H_2O und 0,4745 Grm. CO_2, entspr. 4,48% H und 66,58% C.

0,2444 Grm. gaben 0,0958 Grm. H_2O und 0,6001 Grm. CO_2, entspr. 4,36% H und 66,98% C.

0,1572 Grm. gaben 0,0651 Grm. H_2O und 0,3861 Grm. CO_2, entspr. 4,60% H und 66,98%.

Die Zahlen stimmen auf die empirische Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$ oder Dibenzoylharnstoff $\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2N\\ H_2N\end{matrix}\!\!>\!CO.$

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:		
C_{15}	67,16	66,58	66,98	66,98 %
H_{12}	4,47	4,48	4,36	4,60 „
N_2	10,45	10,61	10,92	10,52 „
O_3	17,92	—	—	—

Der Dibenzoylharnstoff ist jedenfalls durch Wasseraufnahme aus Dibenzoylcyanamid entstanden, welches seinerseits sich höchst wahrscheinlich aus Natriumbenzoylcyamid und Chlorbenzoyl gebildet hat.

$$NaC_6H_5CONCN + C_6H_5COCl = NaCl + (C_6H_5CO)_2NCN$$

$$(C_6H_5CO)_2N.CN + H_2O = \begin{matrix}(C_6H_5CO)_2N\\ H_2N\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O \text{ (Dibenzoylharnstoff.)}$$

Nach seiner Bildungsweise muss dies der noch nicht bekannte unsymmetrische Dibenzoylharnstoff sein, wenn man annimmt, das dem Cyanamid die unsymmetrische Structur $\begin{matrix}C\equiv N\\ |\\ NH_2\end{matrix}$ und nicht $C\!<\!\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}$ zukommt. In der That weicht derselbe in seinem physikalischen und chemischen Verhalten von dem symmetrischen aus Chlorkohlenoxyd und Benzamid dargestellten ab. Der symmetrische Dibenzoylharnstoff schmilzt erst bei 210°; der unsymmetrische bei 197°. Die Bildung des unsymmetrischen Dibenzoylharnstoffes spricht umgekehrt für die unsymmetrische Structur des Cyanamids.

Der symmetrische Dibenzoylharnstoff zerfällt durch verdünnte Säuren und Alkalien leicht in Benzamid und Kohlensäureanhydrid:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO\,.\,NH \\ C_6H_5CO\,.\,NH \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O = CO_2 + 2C_6H_5CO\,.\,NH_2\,,$$

während der Dibenzoylharnstoff unsymmetrischer Structur sogleich in Benzoësäure, CO_2 und NH_3 zerfällt, nicht, wie zu erwarten war, in Benzimid, CO_2 und NH_3.

$$\begin{matrix} (C_6H_5CO)_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CO + 3H_2O = 2C_6H_5COOH + 2NH_3 + CO_2.$$

Zum Nachweis meiner Behauptung begnügte ich mich, die Benzoësäure stets auf einen event. Stickstoffgehalt (Benzamid oder Benzimid) zu prüfen; ich wandte nach einander verschiedene concentrirte Säuren und Alkalien an, erhielt jedoch stets stickstofffreie Benzoësäure vom Schmelzp. 121°.

Um zu beweisen, dass der unsymmetrische Dibenzoylharnstoff aus Wasser und Dibenzoylcyamid entstehe, liess ich die berechnete Menge Chlorbenzoyl auf Silberbenzolcyamid im geschlossenen Rohr bei Gegenwart von Aether bei 100° einwirken. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen schwach gelb gefärbten Syrup, den es mir trotz mehrerer Versuche nicht gelang, zum Erstarren zu bringen. Ich kochte daher den Syrup mit ungefähr dem 20fachen Volumen 80procentigen Alkohols ein paar Stunden am Rückflusskühler, bis der Syrup völlig gelöst war, liess erkalten und saugte die abgeschiedene Krystallmasse ab; dieselbe bestand aus reinem Dibenzoylharnstoff vom Schmelzp. 197°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte es:

0,2251 Grm. gaben 21,0 Ccm. N bei 19° u. 758 Mm. B., entspr. 10,69 %.

	Ber. f. $C_{15}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
N	10,45	10,69 %.

Die Reaction verlief in folgender Weise:

$$AgC_6H_5CONCN + C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2NCN + AgCl$$

$$(C_6H_5CO)_2\,.\,NCN + H_2O = \begin{matrix} (C_6H_5CO)_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Ebenso erhielt ich durch directe Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Silber- oder Bleicyamid und Behandlung mit wässrigem Alkohol den neuen Dibenzoylharnstoff vom Schmelzp. 197°.

$$Ag_2NCN + 2C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2N + 2AgCl.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN$$

Da es mir nicht gelang, das Dibenzoylcyamid in analysenreiner Form zu erhalten, erhitzte ich den erhaltenen Syrup in einem offenen Kölbchen; dabei zersetzte sich derselbe glatt in CO_2 und Benzonitril; beide wurden durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \\ CN \end{matrix}\right\} N = 2\,C_6H_5CN + CO_2.$$

Die Bildung von Benzonitril und Kohlensäure während der Reaction von Benzoylchlorid auf Natriumcyamid scheint ihren Ursprung in der Zersetzung von Dibenzoylcyamid zu haben, nicht in der Zersetzung des Benzoylcyamids:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CONHCN \\ C_6H_5CONHCN \end{matrix}\right. = 2\,C_6H_5CN + CO_2 + CNNH_2,$$

wie Gerlich angiebt, da solches in dem Reactionsprodukt überhaupt nicht anwesend sein kann.

Der gelbe, mit Wasser chlorfrei gewaschene Körper, der nach Gerlich aus Tribenzoylmelamin bestehen sollte, wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,2070 Grm. gaben 0,5335 Grm. CO_2 und 0,0732 Grm. H_2O, entspr. 70,29% C und 3,93% H.

0,2300 Grm. gaben 49,4 Ccm. N bei 19° und 760 Mm. B., entspr. 24,69% N.

Tribenzoylmelamin enthält aber 65,75% C, 4,11% H, 19,18% N. Ich wusch den Körper noch drei bis vier Mal mit siedendem Alkohol aus, fand jedoch dieselben Zahlen, nämlich:

0,1736 Grm. gaben 0,0591 Grm. H_2O und 0,4500 Grm. CO_2, entspr. 3,78% H und 70,73% C.

0,2112 Grm. gaben 45,6 Ccm. N bei 20° und 750 Mm. B., entspr. 24,42% N.

Da sich aus diesen Zahlen keine bestimmte Formel berechnen liess und, wie es schien, Tribenzoylmelamin überhaupt nicht in der gelben Substanz enthalten war, so krystallisirte ich einen Theil des Körpers aus heissem Phenol um, das einzige Lösungsmittel für die sich sonst sehr indifferent verhaltende Snbstanz. Um die Phenollösung flüssig zu erhalten, setzte ich ungefähr 3% Wasser gleich in der Wärme dazu und liess an einem kühlen Orte längere Zeit stehen. Nach einiger Zeit schieden sich prachtvoll gelbe lange Nadeln ab, dieselben

wurden erst ein paar Mal mit 97procentigem flüssigem Phenol gewaschen, alsdann durch Alkohol vom anhängenden Phenol befreit, getrocknet und analysirt.

0,2691 Grm. gaben 0,0941 Grm. H_2O und 0,7132 Grm. CO_2, entspr. 3,89% H und 72,28% C.

0,2234 Grm. gaben 0,0740 Grm. H_2O und 0,5914 Grm. CO_2, entspr. 3,68% H und 72,19% C.

0,1730 Grm. gaben bei 21° und 752 Mm. B. 36,5 Ccm. N, entspr. 23,77% N.

0,1354 Grm. gaben bei 19° und 750 Mm. B. 28,6 Ccm. N, entspr. 23,95% N.

Die Zahlen stimmen fast vollkommen auf die empirische Formel $C_7H_4Na_2$.

	Berechnet für $C_7H_4N_2$:	Gefunden:	
C_7	72,41	72,28	72,19 %
H_4	3,45	3,89	3,68 „
N_2	24,14	23,77	23,95 „

Die aus Phenol umkrystallisirte Substanz war rein, denn unter dem Mikroskop erwies sie sich als aus völlig homogenen Krystallen zusammengesetzt. Es fragt sich nun, in welcher Weise sich die Bildung des neuen Körpers und die Abwesenheit von Tribenzoylmelamin erklärte. Unter acht verschiedenen Versuchen, die unter völlig gleichen Bedingungen angestellt waren, erhielt ich nicht ein einziges Mal Tribenzoylmelamin, immer zeigte der gelbe Körper den Stickstoffgehalt der Verbindung $(C_7H_4N_2)x$, niemals jedoch 19,18%; in gleicher Weise fand ich bei sämmtlichen Verbrennungen niemals mehr als 3,9% H, obgleich die Wasserstoffbestimmung meistens ein etwas zu hohes Resultat ergiebt.

Um die Bildung des Körpers zu erklären, stellte ich einen neuen Versuch in genau derselben Weise an, als den ersten; am Ausgange des Kühlers brachte ich ausserdem noch ein Kölbchen an, welches mit Natronlauge gefüllt war, der ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorid zugesetzt war. Beim Ende des Versuchs gab der Inhalt des Kölbchens mit HCl einen Niederschlag von Berlinerblau, neben starker Entwicklung von CO_2; aus dem Reactionsprodukt war also ausser CO_2 noch Blausäure gebildet worden.

Die gelbgefärbte, Benzonitril, Cyanamid und Dibenzoyl-

cyamid enthaltende Flüssigkeit wurde diesmal, um die Einwirkung des zum Auswaschen des Cyanamids erforderlichen Wassers zu vermeiden, durch Abdunsten vom Aether befreit und direct mit ganz absolutem Alkohol behandelt; es blieb diesmal ebenfalls, wie ich nicht erwartete, ein gelblich-weisses Pulver übrig, welches sich bei weiterer Reinigung als Dibenzoylharnstoff vom Schmelzp. 197° erwies; der Dibenzoylharnstoff hat sich also schon während der Reaction gebildet und nicht ausschliesslich aus Dibenzoylcyamid und dem zum Auswaschen des Cyanamids verbrauchten Wasser, da ich bei diesem Versuch die Einwirkung desselben vermied. Es muss sich also während der Reaction Wasser gebildet haben, wodurch erstens die Bildung des Dibenzoylharnstoffes, zweitens die Anwesenheit von Benzoësäure in der ätherischen Lösung des Reactionsproduktes erklärlich ist. Die beim zweiten Versuch erhaltene völlig ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen analysirt; sie zeigte folgende Zahlen.

0,2219 Grm. gaben 0,0757 Grm. H_2O und 0,5804 Grm. CO_2, entspr. 3,79% H und 71,33% C.

0,1532 Grm. gaben 30,3 Ccm. N bei 20° und 760 Mm. B., entspr. 22,62% N.

Die Substanz bestand augenscheinlich zum grössten Theil aus dem Körper $C_7H_4N_2$, verunreinigt mit wenig Tribenzoylmelamin, wie folgende Vergleichung erkennen lässt.

	Tribenzoylmelamin $(C_6H_5CONHCN)_3$:	Gelbes Reactionsprod.:	Körper $C_7H_4N_2$:
C	65,75	71,33	72,41 %
H	4,11	3,79	3,45 „
N	19,18	22,62	24,14 „
O	10,96	2,26	—

Ich krystallisirte deshalb einen grösseren Theil aus Phenol auf dieselbe Weise wie beim ersten Versuch um, und analysirte die gewaschenen und bis zur Gewichtsconstanz getrockneten gelben Nadeln.

0,2045 Grm. gaben 0,5421 Grm. CO_2 und 0,0644 Grm. H_2O, entspr. 72,25% C und 3,49% H.

0,1872 Grm. gaben 0,4976 Grm. CO_2 und 0,0590 Grm. H_2O, entspr. 72,49% C und 3,50% H.

0,1563 Grm. gaben 33,2 Ccm. N bei 20° und 752 Mm. B., entspr. 24,04 %.

	Berechnet für $C_7H_4N_2$:	Gefunden:	
C	72,41	72,25	72,49 %
H	3,45	3,49	3,50 „
N	24,14	24,04	—

Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Natriumcyamid verläuft also folgendermassen:

$$5\,NaNHCN + 5\,C_6H_5COCl = 5\,NaCl + CNNH_2 + CO_2 + 2\,HCN + 2\,C_6H_5CN + C_7H_4N_2 + (C_6H_5CO)_2 . NCO . NH_2.$$

Offenbar vollzieht sich die Reaction in folgenden verschiedenen Phasen:

$$2\,NaNHCN + 2\,C_6H_5COCl = 2\,NaCl + (C_6H_5CO)_2 . N . CN.$$

Ein Theil des Dibenzoylcyamids zersetzt sich in C_6H_5CN und CO_2:

$$(C_6H_5CO)_2 . N . CN = CO_2 + 2\,C_6H_5CN$$

$$2\,NaNHCN + C_6H_5COCl = NaCl + CNNH_2 + NaC_6H_5CONCN$$

$$NaC_6H_5CONCN + C_6H_5COCl = NaCl + (C_6H_5CO)_2 . N . CN.$$

Ein anderer Theil des Dibenzoylcyamids zersetzt sich mit Cyanamid in CO_2, HCN, H_2O, C_6H_5CN und $C_7H_4N_2$:

$$3\,(C_6H_5CO)_2 . N . CN + 3\,CNNH_2 = 2\,CO_2 + 4\,C_6H_5CN + 2\,H_2O + 4\,HCN + 2\,C_7H_4N_2.$$

Ob sich wirklich Dibenzoylcyamid schon während der Reaction zersetzt, oder ob die Kohlensäure aus der Zersetzung des Dibenzoylcyamids mit Cyanamid hervorgeht, kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden. Nimmt man die Präexistenz von Tribenzoylmelamin an, so verläuft die Reactionsgleichung in derselben Weise, denn $3(C_6H_5CO)_2 . N . CN + 3\,CNNH_2$ könnten recht wohl zusammen Tribenzoylmelamin geben, welches sich bei seiner Bildung aus irgend einer unbekannten Ursache in CO_2, 2 HCN, H_2O, $2\,C_6H_5CN$ und $C_7H_4N_2$ zersetzt; das bei der Reaction entstehende Wasser verbindet sich mit Dibenzoylcyamid zu Dibenzoylharnstoff, die bei der Reaction entstandene Blausäure, welche zum Theil aus dem Kühler entwich, hat wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit in der ätherischen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden können, war jedenfalls auch nicht als solche darin vorhanden.

Da mir die Darstellung des Tribenzoylmelamins trotz Einhalten der von Gerlich beschriebenen Bedingungen nicht gelang, nahm ich direct die aus dem Reactionsprodukt isolirte gelbe Masse und unterwarf sie der trocknen Destillation im Wasserstoffstrom. Ich bediente mich hierzu einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase, ungefähr 3 Cm. weit und 30 Cm. lang, und brachte die bei 110° getrocknete Substanz mit Bimssteinpulver gemengt, welches zuvor ausgeglüht war, in mehrere Schiffchen, die ich nebeneinander in die Röhre schob. Durch die Röhre ging ein langsamer Strom reinen trocknen Wasserstoffgases. Das andere Ende der Röhre stand in Verbindung mit zwei Kölbchen, von denen das erste leer, das zweite mit eisenhaltiger Natronlauge gefüllt war. Nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff wurden die Schiffchen der Reihe nach erhitzt, anfangs schwach, und als die Entwicklung von Dämpfen in der Röhre nachgelassen, so stark, dass der Bimsstein anfing, dunkelroth zu glühen; dabei sublimirten allmählich lange, gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln an die obere Seite der Röhre. Nach beendigter Sublimation wurden die Schiffchen vorsichtig aus der Röhre entfernt, und die gelben Krystalle nebst anderen Zersetzungsprodukten durch absoluten Alkohol aus der Röhre gespült.

In dem einen der vorgelegten Kölbchen hatten sich ölige Tröpfchen abgesetzt, die nach Benzonitril rochen. Da die Menge sehr gering war, kochte ich den Inhalt des Kölbchens mit wenig HNaO und verdampfte die Lösung bis auf ein kleines Volumen; auf Zusatz von HCl entstand ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzp. 120° zeigte (Benzoësäure). Der Inhalt des zweiten Kölbchens gab mit Salzsäure einen Niederschlag von Berlinerblau und Entwicklung von CO_2.

Die von dem gelben Sublimat, das völlig unlöslich in Alkohol war, abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand zur Entfernung von etwas Benzonitril mit wenig Aether behandelt und einmal aus sehr wenig Alkohol umkrystallisirt. Die geringe zu Gebote stehende Quantität reichte zu einer Analyse nicht aus, der Schmelzp. lag bei 109°—111°. Gerlich's Dibenzoyldicyandiamid schmilzt bei 112°.

Das gelbe, mit Alkohol gewaschene und getrocknete

Sublimat wurde zur Reinigung in Phenol gelöst, heiss von etwas beigemengtem Bimssteinpulver abfiltrirt und 3% Wasser zum Phenol gegeben. Nach einiger Zeit schieden sich prächtige gelbe Nadeln ab, die erst mit Phenol, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Bei der Verbrennung gaben die Krystalle folgende Zahlen:

0,2122 Grm. gaben 45,6 Ccm. N bei 17° und 744 Mm. B., entspr. 24,40%.

0,1010 Grm. gaben 21,6 Ccm. N bei 15° und 742 Mm. B., entspr. 24,39%.

0,1736 Grm. gaben 0,4601 Grm. CO_2 und 0,0591 Grm. H_2O, entspr. 72,29% C und 3,78% H.

0,2723 Grm. gaben 0,7230 Grm. CO_2 und 0,0893 Grm. H_2O, entspr. 72,42% C und 3,65% H.

Die Zahlen entsprechen ebenfalls der Formel $(C_7H_4N_2)_x$.

	Berechnet für $C_7H_4N_2$:	Berechnet:	
C_7	72,41	72,29	72,42 %
H_4	3,45	3,78	3,65 „
N_2	24,14	24,40	24,39 „

Die Zersetzung des Tribenzoylmelamins scheint also bei der trocknen Destillation in derselben Weise zu verlaufen, wie während der Reaction; da nur sehr wenig Tribenzoylmelamin in der zur Destillation angewandten Substanz enthalten war, so konnten sich auch nur geringe Mengen der Zersetzungsprodukte CO_2, HCN, C_6H_5CN bilden; die Hauptmenge der angewandten Substanz bestand schon aus dem Körper $C_7H_4N_2$, wie die Analysen der rohen gelben Substanz zeigen:

$$x\,C_7H_4N_2 + (C_6H_5CONHCN)_3 = CO_2 + H_2O + 2\,HCN + 2\,C_6H_5CN + (x+1)\,C_7H_4N_2.$$

Das Dibenzoyldicyandiamid bildet sich jedenfalls durch molekulare Umlagerung aus Tribenzoylmelamin:

$$2\,(C_6H_5CONHCN)_3 = 3\,(C_6H_5CONHCN)_2.$$

Die von den verschiedenen Krystallisationen aus Phenol zurückgebliebenen Mutterlaugen wurden mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit der Flüssigkeit centrifugirt, da er sich schwer absetzte, mehrmals mit Alkohol gewaschen und aus

wenig heissem Phenol umkrystallisirt. Nach einigem Stehen schieden sich nicht, wie ich erwartete, dieselben nadelförmigen Krystalle, sondern kurze, schön ausgebildete hexagonale und rhombische Prismen ab, die eine körnige Beschaffenheit besassen und sich viel leichter und vollständiger aus der Phenollösung absetzten, als die nadelförmigen Krystalle. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Phenol behielten sie dieselben Formen bei. Die Verbrennung der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,2304 Grm. gaben 50,2 Ccm. N bei 23° und 750 Mm. B., entspr. 24,22% N.

0,1925 Grm. gaben 41,2 Ccm. N bei 22° und 751 Mm. B., entspr. 23,97% N.

0,1164 Grm. gaben 0,3090 Grm. CO_2 und 0,0367 Grm. H_2O, entspr. 72,40% C und 3,50% H.

0,1238 Grm. gaben 0,0412 Grm. H_2O und 0,3278 Grm. CO_2, entspr. 72,21% C und 3,69% H.

	Berechnet für $C_7H_4N_2$:	Gefunden:	
C_7	72,41	72,40	72,21 %
H_4	3,45	3,50	3,69 „
N_2	24,14	24,22	23,97 „

Der Körper zeigte also dieselbe Zusammensetzung wie die nadelförmigen Krystalle und ist offenbar isomer mit ihnen. In Phenol löst er sich schwerer als die Nadeln; der Umstand, dass sich letztere zuerst ausschieden, hat in der verhältnissmässig geringen Quantität der körnigen Krystalle seinen Grund. Ich erhielt im Ganzen aus ca. 800 Grm. Natriumcyamid 5 Grm. derselben, während die erhaltene Menge der nadelförmigen Krystalle ungefähr 20—30 Grm. ausmachte.

Die Eigenschaften der beiden isomeren Körper weichen in mancher Hinsicht bedeutend von denen anderer organischer Körper ab. Bei 360° schmelzen sie noch nicht, erst bei der Hitze der dunklen Rothgluth sublimiren sie unzersetzt. Von rauchender Salpetersäure werden sie, selbst bei langem Kochen damit, kaum verändert. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich, lösen sie sich nur in hochsiedenden organischen Flüssigkeiten, wie Phenol, Anilin, Nitrobenzol, Chinolin, Benzonitril und krystallisiren unverändert wieder aus. Erhitzt man den nadelförmigen Körper mit conc. H_2SO_4 einige Zeit auf

250°—300°, so fällt er beim Eingiessen der Lösung in Wasser nicht mehr aus; beim Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats hinterblieb ein braunes, sauer reagirendes Oel; Salze daraus darzustellen gelang mir nicht, da die betreffenden Körper zähe und harzartig waren, und eine Reinigung wegen der kleinen Menge kaum auszuführen war; trotz mehrerer Versuche konnte ich keine krystallisirende Substanz daraus gewinnen.

Was nun den von Gerlich durch trockne Destillation des Tribenzoylmelamins dargestellten Körper betrifft, welchem er den Namen Pseudotriphenylmelamin beilegte, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass derselbe mit dem von mir dargestellten $(C_7H_4N_2)_x$ identisch ist. Unter dem Mikroskop erschien derselbe (die kleine zu Gebote stehende Quantität verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Drechsel) aus den beiden isomeren Körpern $(C_7H_4N_2)_x$ zusammengesetzt, was daraus erklärlich ist, dass Gerlich den in Phenol gelösten Körper mit Alkohol fällte und nicht aus Phenol durch Wasserzusatz auskrystallisiren liess. Ich vergleiche hier die Analyse von Gerlich, der die Formel $(C_7H_6N_2)_x$ für den gelben Körper aufstellte, mit den meinigen auf die Formel $(C_7H_4N_2)_x$ stimmenden:

Gerlich fand folgende Zahlen:

C	71,33	71,34 %
H	4,20	5,17 „
N	23,72	—

Nach meiner Analyse:

C	72,29	72,42 %
H	3,78	3,65 „
N	24,4	24,39 „

$C_7H_6N_2$ enthält: 71,18 % C, 5,08 % H, 23,73 % N.
$C_7H_4N_2$ enthält: 72,41 % C, 3,45 % H, 24,14 % N.

Die Stickstoffbestimmung ist für keine der beiden Formeln massgehend, da die Differenz für beide Substanzen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegt. Die beiden Wasserstoffbestimmungen Gerlich's differiren um 1 %; Gerlich wandte ein Mal über 0,27 Grm., das zweite Mal über 0,3 Grm. Substanz an, wobei, da der Körper 72,4 % C enthält, leicht zu wenig Kohlenstoff gefunden werden kann.

Bei meinen sämmtlichen Wasserstoffbestimmungen fand ich nie über 3,89% H; da Hr. Gerlich ausserdem bei beiden Kohlenstoffbestimmungen 0,15% und 0,16% zu viel fand, welches doch meistens nicht der Fall ist, ist es wohl als wahrscheinlich anzusehen, dass der Körper die Formel $C_7H_4N_2$ und nicht $C_7H_6N_2$ besitzt.

Gerlich erklärte die Bildung des Körpers nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_5CONHCN)_3 = 2C_6H_5CN + 2CO_2 + 2HCN + (C_6H_5CONHCN)_2 + 2C_7H_6N_2.$$

$C_7H_4N_2$ bildet sich nach folgender Gleichung:

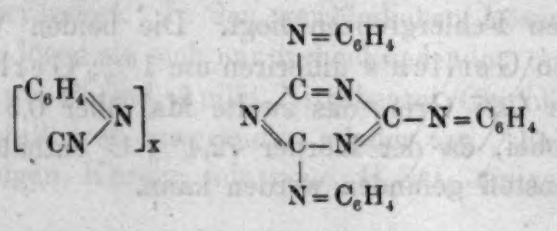
$$2(C_6H_5CONHCN)_3 = 4C_6H_5CN + 2CO_2 + 4HCN + 2H_2O + 2C_7H_4N_2.$$

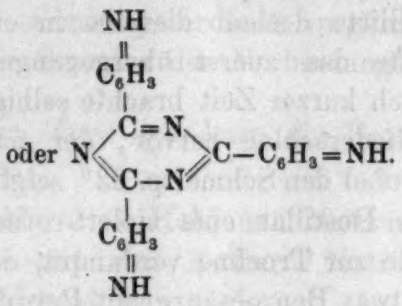
Das Dibenzoyldicyandiamid bildet sich durch molekulare Umlagerung aus Tribenzoylmelamin:

$$2(C_6H_5CONHCN)_3 = 3(C_6H_5CONHCN)_2.$$

Man sieht also, dass die übrigen Zersetzungsprodukte dieselben sind: CO_2, C_6H_5CN und HCN, und nur in relativ verschiedenen Mengen auftreten. Die Bildung von Wasser war wegen der sehr geringen Menge des Tribenzoylmelamins nicht nachzuweisen; doch ist anzunehmen, dass weil die Zersetzung des Tribenzoylmelamins während der Reaction im Aether unter Wasserbildung vor sich ging, solches auch bei der trocknen Destillation entstanden ist.

Wenngleich es mir nicht gelang, ein paar Derivate des Körpers $(C_7H_4N_2)_x$ darzustellen, da erstens die Ausbeuten an demselben gering und sein Verhalten, wie schon bemerkt, sehr indifferent gegen Reagentien war, so ist es doch wahrscheinlich, dass der Körper ein Cyanamid ist, dessen Wasserstoffatome durch Phenylen C_6H_4 ersetzt sind; seinem hohen Schmelzpunkt und seiner grossen Beständigkeit nach zu schliessen, ist er ein Polymeres davon, vielleicht ein Triphenylenmelamin:





Kurz will ich noch ein paar Versuche anführen, die ich mit dem nadelförmigen Körper $C_7H_4N_2$ anstellte; die dabei gefundenen Zersetzungsprodukte sprechen für eine complicirte Structur der Verbindung, wenngleich es nicht gelang, eine Zersetzungsgleichung daraus zu formuliren.

10 Grm. des Körpers wurden mit conc. Salzsäure im Rohr einige Stunden auf 130° erhitzt; nach dem Erkalten des Rohres war der Inhalt zu blättrigen, farblosen Krystallen erstarrt, die Flüssigkeit war rothgelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Kohlendioxyd, welches durch Barytwasser constatirt wurde; der Röhreninhalt wurde auf der Saugpumpe filtrirt, die Krystalle ein paar Mal mit Wasser gewaschen und ein Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie zeigten den Schmelzp. 121° und waren stickstofffrei; da sie noch etwas roth gefärbt waren, wurden sie in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und in eine heisse Lösung von Silbernitrat eingegossen. Der entstandene krystallinische Niederschlag wurde nach einigem Stehen in der Kälte abfiltrirt, vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen analysirt.

0,2082 Grm. gaben 0,2790 Grm. CO_2, 0,0394 Grm. H_2O und 0,0978 Grm. Ag, entspr. 36,56% C, 2,12% H und 46,97% Ag.

	Ber. f. benzoësaures Silber $AgOOC.C_6H_5$:	Gefunden:
C_7	36,84	36,56 %
H_5	2,19	2,12 „
Ag	46,93	46,97 „
O_2	14,04	—

Die blättrigen Krystalle bestanden also aus Benzoësäure. Die von der Benzoësäure abfiltrirte Mutterlauge roch nach

Phenol; ich destillirte deshalb dieselbe in einem Kolben mit Kühler und prüfte das zuerst übergegangene Destillat mit Bromwasser. Nach kurzer Zeit brachte selbiges einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 93° zeigte. Mit Millon's Reagens gab das Destillat eine violett-rothe Färbung. Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung von etwas Benzoësäure mit Petroleumäther behandelt und mit wenig absolutem Alkohol digerirt. Der rothgelbe Farbstoff ging leicht in den Alkohol über; der nach dem Auswaschen mit Alkohol gebliebene Rückstand war vollkommen weiss; er wurde getrocknet und vorläufig aufgehoben. Beim Verdunsten des Alkohols blieb ein roth-gelbes, nicht erstarrendes Oel zurück, dessen Lösung in Wasser oder Alkohol mit Natronlauge eine violett-rothe Färbung gab, welche auf Zusatz von Säuren wieder in Rothgelb überging. Der weisse getrocknete Rückstand löste sich leicht in Wasser, entwickelte mit Natronlauge Ammoniak und krystallisirte aus Wasser in den charakteristischen Formen des Salmiaks. Mit Kali und Chloroform entwickelten die zum Auswaschen des Salmiaks verwandten alkoholischen Flüssigkeiten den Geruch nach Phenylisonitril, ein Zeichen, dass in denselben Anilin vorhanden; mit Chlorkalklösung gaben sie die violette Färbung des Anilins.

Zum Nachweis der völligen Reinheit des Salmiaks wurde eine Platinbestimmung als Platinsalmiak ausgeführt.

0,3435 Grm. wurden in wenig Wasser gelöst mit alkoholischer Platinchloridlösung und auf nachherigen Zusatz von Aether gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde abfiltrirt, mit Alkoholäther ausgewaschen und der erhaltene Platinsalmiak geglüht; erhalten wurden:

0,6350 Grm. metallisches Platin, entspr. 99,91% Salmiak. Der Salmiak war also rein.

Aus den gefundenen Produkten C_6H_5COOH, NH_4Cl, CO_2, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5.OH$ und dem rothgelben Farbstoff war es unmöglich, einen Schluss auf die Structur der Verbindung zu ziehen. Ich wiederholte den Versuch noch zwei Mal, indem ich den Körper jedesmal mit etwas verdünnter Säure im Rohre erhitzte, jedoch die Zersetzungsprodukte blieben dieselben.

Von einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult musste ich gleichfalls absehen, da die beiden isomeren Körper $(C_7H_4N_2)_x$ in Eisessig und Benzol völlig unlöslich sind.

Vielleicht ist es mir später noch vergönnt, einige positive Resultate über die Structur der Verbindungen zu erlangen.

In Folgendem fasse ich kurz die Resultate der Untersuchung zusammen:

1. Benzoylchlorid (1 Mol.) und Natriumcyamid (2 Mol.) geben bei Gegenwart von Aether: Natriumbenzoylcyamid, Cyanamid und Chlornatrium.

2. Mineralsäuren, nicht organische Säuren fällen das Benzoylcyamid aus seinen Salzen aus.

3. Benzoylcyamid zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlendioxyd, Benzonitril und Dicyandiamid.

4. Das Benzoylcyamid polymerisirt sich beim Erhitzen für sich oder in hochsiedenden Flüssigkeiten nicht.

5. Mit Alkoholen zersetzt es sich beim Erhitzen in die entsprechenden Benzoësäureester und Cyanamid.

6. Die Salze des Benzoylcyamids sind, mit Ausnahme des Silbersalzes, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

7. Das Baryumsalz zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril, Kohlendioxyd und Baryumcyamid.

8. Natriumcyamid (1 Mol.) mit Chlorbenzoyl (1 Mol.) bei Gegenwart von Aether geben als Endprodukte der Reaction: Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Benzonitril, Cyanamid, Chlornatrium, Dibenzoylcyamid, unsymmetrischen Dibenzoylharnstoff und zwei isomere Körper von der Formel $(C_7H_4N_2)_x$.

9. Dibenzoylcyamid entsteht auch direct aus Silbercyamid und Benzoylchlorid und geht leicht durch Wasseraufnahme in Dibenzoylharnstoff über.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXV. Ueber die Ortsbestimmung des durch directe Chlorirung entstehenden (4—6) Dichlor-m-Xylols und über einige Derivate desselben;

von

Ad. Claus und G. Runschke.[1])

Für das in einer früheren Abhandlung[2]) von Claus und Borstert beschriebene Dichlorxylol vom Schmelzp. 68° (Siedep. 222°) ist die Stellung der beiden Chloratome bisher noch nicht nachgewiesen. Allerdings findet sich für das entsprechende, auf analogem Wege dargestellte Dibromderivat des m-Xylols (Schmelzp. 72°) angegeben, dass für dieses die (4—6) Stellung der beiden Bromatome [die 2 Methyl = (1—3)] von Jannasch[3]) durch Ueberführung desselben in Durol nachgewiesen sei: Aber dieser Stellungsnachweis ist gewiss nicht einwandsfrei. Denn einmal ist die Menge des durch die Fittig'sche Reaction aus dem Dibrom-m-Xylol entstehenden Durols den andern dabei sich bildenden Produkten gegenüber eine so geringe — (nach den Angaben Gissmann's[4]), der sich speciell mit dieser Reaction beschäftigt hat, aus 500 Grm. Dibromxylol 20—25 Grm. Durol) — dass man schon allein aus diesem Grunde der Stellungsableitung einen entscheidenden Werth nicht wohl beilegen kann; andererseits aber ist in neuerer Zeit verschiedentlich gerade für die dreifach und vierfach methylirten Benzole unter mehrfachen Umständen eine solche Neigung zur Umlagerung, d. h. zum Stellungswechsel der einzelnen Methyle beobachtet und mit Sicherheit constatirt worden, dass wohl überhaupt an

---

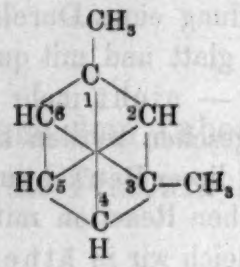
[1]) Georg Runschke: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.
[2]) Dies. Journ. **41**, 552.
[3]) Ber. **7**, 692.
[4]) Ann. Chem. **216**, 203.

und für sich die Bildung eines Durols — etwa abgesehen von einer eventuell ganz glatt und mit quantitativer Ausbeute verlaufenden Umsetzung — nicht mehr als eine beweisende Stellungsbestimmung angesehen werden kann.

Wir haben trotz dieser Betrachtung zunächst das Dichlorxylol der Fittig'schen Reaction mit Jodmethyl und Natrium ausgesetzt, aber, obgleich wir in ätherischer Lösung wochenlang auf dem Wasserbad das Gemisch zum Sieden erhitzt und auch in Benzollösung den gleichen Versuch 6 Wochen hindurch in Gang gehalten haben, war eine Umsetzung des Dichlorxylols nicht erfolgt, vielmehr wurde, wenn man von den geringen mechanischen Verlusten absieht, so zu sagen quantitativ die ganze dem Versuch zugeführte Menge unverändert wiedergewonnen. — Hier tritt die geringere Umsetzungsfähigkeit, welche, im Vergleich zu den entsprechenden Bromverbindungen, für die Fittig'sche Reaction allgemein die Chlorverbindungen zu zeigen pflegen, in besonders ausgesprochener Weise hervor. Dass freilich in diesem Fall die Reaction mit dem Chlorderivat sogar gänzlich versagt, dafür ist jedenfalls auch die Metabeziehung der beiden Chloratome mit in Rechnung zu ziehen, insofern diese ja bekanntlich für sich allein schon, ganz abgesehen von der Natur des Halogenes, eine geringere Reactionsfähigkeit zu bedingen scheint, als sie ceteris paribus für diese Umsetzung den Ortho-, resp. den Para-Verbindungen eigen ist.

Einen andern Weg, welcher, wie mir scheint, mit absoluter Sicherheit zu der Ortsbestimmung der beiden Chloratome führt, haben wir bei dem Studium der Nitroderivate des Dichlor-m-Xylols gefunden: Er beruht kurz gesagt darauf, dass das Dinitrodichlor-m-Xylol über die entsprechende Diamidoverbindung durch gelinde Oxydation der letzteren zu einem

Dichlorxylochinon führt, welches allen seinen Eigenschaften nach unzweifelhaft ein p-Chinon ist, und dessen Entstehung, da es ebenso gewiss durch Oxydation der beiden Amidogruppen gebildet ist, zunächst die Parastellung der beiden Nitrogruppen in dem erwähnten Dinitrochlor-m-Xylol sicher stellt. Nun ist aber am Benzolkern des m-Xylols:



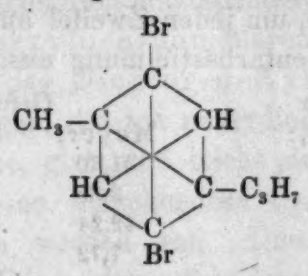
nur eine einzige Parabeziehung für zwei neu eintretende Substituenten möglich, nämlich die in vorstehendem Schema durch die als 2 und 5 markirten Stellen repräsentirte Beziehung. Diese beiden Stellen müssen also den beiden Nitrogruppen zugewiesen werden, und dann bleiben mit mathematischer Sicherheit für die zwei Chloratome die Stellen 4—6 übrig!

Wie weiter unten bei der näheren Beschreibung der hier nur angedeuteten Reactionen sich ergeben wird, verlaufen dieselben sämmtlich unter solchen Umständen und Bedingungen, dass eigentlich bei keiner einzigen derselben auch nur der Gedanke einer Umlagerung auftauchen kann; dennoch haben wir es nicht für überflüssig gehalten, zunächst für das Diamidodichlorxylol durch einen besondern Versuch festzustellen, dass in ihm die Chloratome noch dieselbe Stellung, wie im ursprünglichen Dichlorxylol einnehmen. In der That entsteht aus der Diamidoverbindung durch geeignetes Behandeln mit Aethylnitrit wieder Dichlorxylol, welches nach dem Reinigen genau bei 68° schmilzt und bei 222° siedet und auch wieder dasselbe Dinitroprodukt liefert.

Die Oxydation des Diamidodichlorxylols zu dem Dichlorxylochinon gelingt in verdünnter Essigsäurelösung in der Kälte durch Chromsäure so glatt, dass für sie wohl jeder Verdacht einer Umlagerung, auch ohne besonderen Beweis, ausgeschlossen ist; man müsste denn überhaupt alle Stellungsableitungen durch Ueberführung einer Verbindung in eine andere von bekannter Constitution als mindestens ebenso unsicher ansehen. Uebrigens wird die Diamidoverbindung in gleich leichter Weise durch salpetrige Säure, ohne dass es gelingt, eine Diazoverbindung zu erhalten, in das Dichlorxylochinon übergeführt: eine Reaction, die bis heute in ähnlicher Weise nur für paraständige Diamine hat nachgewiesen werden können. —

Glaube ich hiernach auch nicht befürchten zu müssen, dass gegen diese Ortsbestimmung als eine absolute ein Widerspruch erhoben werden kann, so soll doch noch durch eine besondere Untersuchung versucht werden, das Dichlorxylochinon wieder in das Dichlor-m-Xylol überzuführen auf einem Wege, der keinen Zweifel an der unveränderten Stellung der Chloratome in beiden Verbindungen gestattet.

Bevor ich hiernach zur Beschreibung des, die vorstehenden theoretischen Ableitungen begründenden, experimentellen Materials übergehe, möchte ich kurz noch einige Versuchsreihen vorläufig erwähnen, die ich in neuerer Zeit veranlasst habe, um festzustellen, ob, resp. wie weit diese neue Methode der Ortsbestimmung einer allgemeineren Anwendung fähig ist. — Dabei hat sich denn sofort der von mir von vornherein gehegte Zweifel, es möchte wohl nicht immer so einfach und glatt gelingen, durch Einführung zweier zu einander paraständiger Nitrogruppen auf die angegebene Weise zu den entsprechenden Chinonen zu gelangen — als vollkommen gerechtfertigt gezeigt. Offenbar bietet gerade das Dinitrodichlor-m-Xylol ein ausnahmsweise günstiges Beispiel für das erfolgreiche Durchführen dieser Reactionsfolge dar. Bei der ersten Verbindung dagegen, die ich der gleichen Umsetzungsreihe zuzuführen versuchte, liess gleich die erste Reaction im Stich. Es war dieses das Dinitrodibrom-p-Cymol, das ich früher in Gemeinschaft mit Th. Meyer[1]) beschrieben habe. Da auf verschiedene Weisen für das dieser Verbindung zu Grunde liegende Bibromcymol[2]) die Structur:



festgestellt ist, so bleibt für die beiden eingetretenen Nitrogruppen nur die gegenseitige Parabeziehung übrig, wenn

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 15. [2]) Das. S. 20 ff.

nicht eine in diesem Fall bei dem nichts weniger als einfachen Verlauf der Nitrirung allerdings nicht ausgeschlossene Umlagerung erfolgt ist. Man sieht, jedenfalls bot gerade diese Dinitroverbindung mit Bezug auf die aufgeworfene Frage ein besonderes Interesse.

Die von R. Hömberg[1]) auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchungen haben nun das merkwürdige Resultat ergeben, dass diese, wie schon früher hervorgehoben[2]), durch ihre grosse Beständigkeit ausgezeichnete Verbindung auf keinerlei Weise der Reduction zu einer Amidoverbindung zugänglich gemacht werden kann. Nachdem die gewöhnlichen Methoden der Reduction mit Metallen und Säuren unter den verschiedensten Umständen sich wirkungslos gezeigt hatten, haben wir zuletzt mit molekularem Eisen und mit Zinkstaub, die sonst beim vorsichtigen Erwärmen von den durch etwas Essigsäure angefeuchteten Nitroverbindungen in vielen Fällen günstige Reductionseffecte erzielen lassen, direct auf höhere Temperatur bis zur anfangenden Verkohlung erhitzt, ohne eine Reduction in dem gewünschten Sinne zu erreichen. Aus den ersten Versuchen wurde die unveränderte Verbindung mit dem Schmelzp. 149° in ganzer Menge, wie sie der Reaction zugeführt war, wiedererhalten. Aber auch aus den letzteren Versuchen, selbst wenn die Verkohlung ziemlich weit getrieben war, konnte die Verbindung von dem Schmelzp. 149° in geringen Mengen wieder gewonnen werden. Von der aus derartigen vergeblichen Reductionsversuchen wiedergewonnenen Substanz, die übrigens, ebenso wie den Schmelzpunkt, alle die früher angegebenen Eigenschaften unverändert zeigte, wurde, um jeden Zweifel auszuschliessen, noch eine vollständige Elementarbestimmung ausgeführt:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$:	Gefunden: Meyer:	Hömberg:
C	31,42	31,30	31,43 %
H	2,62	3,35	2,81 „
Br	41,87	42,24	42,22 „
N	7,33	7,72	7,12 „.

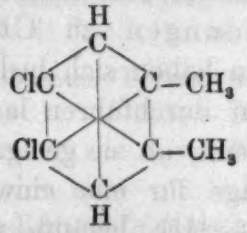
An der Zusammensetzung der Verbindung wird also ein Zweifel wohl nicht aufkommen können und ich wüsste in der

[1]) Rudolph Hömberg: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889. S. 47ff.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 16.

That augenblicklich keine andere, mit den Eigenschaften in Einklang zu bringende Auffassung als die einer Nitroverbindung abzuleiten; gegenwärtig lasse ich noch die Einwirkung von Jodwasserstoff untersuchen. Auf dem Wege der Oxydation ist, wie es scheint, auch keine Aufklärung zu erhalten.

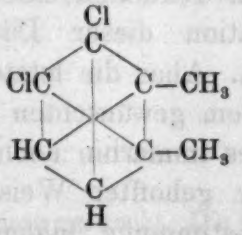
Eine andere Verbindung, die sich zur Prüfung dieser Ortsbestimmungsmethode eignet, ist das von Claus und Kautz[1]) durch directe Chlorirung des o-Xylols erhaltene Dichlor-o-Xylol. Dass dasselbe die beiden Chloratome zu einander in Orthostellung enthält, habe ich kürzlich mit Groneweg[2]) durch Ueberführung der durch Oxydation aus ihm entstehenden Dichlorphtalsäure in o-Dichlorbenzol nachgewiesen. Es bleibt für dasselbe also noch zwischen den beiden folgenden Constitutionsformeln zu entscheiden:

I.



und

II.



Wie man sieht, wird nur aus der Formel I, die an und für sich aus hier nicht weiter zu erörternden Gründen die wahrscheinlichere ist, ein Dinitroderivat abgeleitet werden können, welches die Nitrogruppen paraständig zu einander enthält, und nur dieses wird — natürlich immer glatten Verlauf der Reactionen vorausgesetzt — durch Oxydation der aus ihm bei der Reduction entstehenden Diamidoverbindung zu einem Dichlorxylochinon führen können.

Nun liefert das Dichlor-o-Xylol (Siedep. 227°) nach den Untersuchungen, die ich neuerdings mit Hrn. Berkefeld unternommen habe, glatt und leicht ein einheitliches Dinitroderivat, dessen eingehendere Untersuchung an anderem Orte beschrieben werden soll. Dieses aber bietet für die Reduction zur Diamidoverbindung, wenigstens was die

[1]) Ber. 18, 1367.

[2]) Carl Groneweg: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888. Ueber diese Untersuchung werde ich in einem folgenden Aufsatz berichten.

Isolirung dieses Diamines in reinem Zustand betrifft, vor der Hand noch gewisse Schwierigkeiten. Durch Oxydation liefert das so erhaltene Diamin ohne Zweifel ein Chinon, welches aber auch wieder leicht Zersetzungen anheimzufallen scheint, so dass sich zunächst noch nicht sichere Schlüsse aus seinem Verhalten und aus seinen Umsetzungen ableiten lassen. — Ganz ähnlich verhält es sich mit analogen Derivaten des o-Cymols und des m-Cymols, mit deren Studium ich einerseits in Gemeinschaft mit Hrn. Raps, andererseits gemeinschaftlich mit Hrn. Herfeld seit einiger Zeit beschäftigt bin. Aus beiden synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffen haben wir Dibromderivate dargestellt, und aus diesen durch Nitriren einheitliche Dinitrodibromcymole erhalten, die sich, im Gegensatz zu dem oben besprochenen, ihnen isomeren Derivat des p-Cymols, zu den entsprechenden Diaminen reduciren lassen und dann weiter unzweifelhaft durch Oxydation dieser Diamidoverbindungen zu Chinonen führen. Aber die letzteren Reactionen haben sich bisher nicht mit dem gewünschten glatten Verlauf durchführen lassen, so dass es immerhin noch fraglich erscheint, ob sie geeignet sind, in der gehofften Weise die Grundlage für eine einwandfreie Ortsbestimmung bilden zu können. — Ich behalte mir vor, auf diese, sowie auf einige analoge Untersuchungen, deren Abschluss in Betreff dieser Frage übrigens bald bevorsteht, demnächst ausführlicher zurückzukommen.

Mononitro(4.6)Dichlor(1.3)Xylol:
$(CH_3)_2.C_6H.Cl_2.NO_2$.

Ein Mononitroderivat des Dichlorxylols erhält man am besten, wenn man die Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur ausführt. Nach einigen Stunden Stehens hat sich ein festes, schwach gelbgefärbtes Produkt ausgeschieden, dessen Menge beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser sich erheblich vermehrt. Neben geringen Mengen des Dinitroderivates einerseits und etwas unverändertem Dichlorxylol andererseits besteht dasselbe der Hauptsache nach aus Mononitrodichlorxylol, welches leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem die Dinitro-

verbindung beträchtlich schwerer löslich ist, — rein erhalten wird. Die Ausbeute ist unter den oben gegebenen Bedingungen eine sehr günstige, und es sei gleich erwähnt, dass wir ein zweites[1]) isomeres Mononitroderivat, das nach der Theorie eigentlich zu erwarten wäre, bis jetzt nicht sicher beobachten konnten. Bringt man die Reaction zu einem andern Verlauf, so entsteht in grösserer Menge, resp. ausschliesslich, das Dinitroprodukt.

Das so erhaltene Mononitrodichlorxylol ist in kaltem Alkohol mässig löslich, in warmen Alkohol löst es sich leichter und leicht löslich ist es in Aether und Ligroïn. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten, bis 5 Mm. langen, wasserhellen Krystalle zeigen den Schmelzp. 118°—119° (uncorr.).

Krystallographisch wurde folgendes ermittelt:

Die Nitroverbindung krystallisirt im rhombischen System:

$$a : b : c = 0{,}5884 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen waren:

$b = (010)\ \infty P \infty$
$m = (110)\ \infty P$
$c = (001)\ 0\ P.$

Die Krystalle sind nach der Axe prismatisch gestreckt. Die Flächenbeschaffenheit ist gut, doch ermöglicht keine der vorhandenen Flächen die Berechnung der c-Axe.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (100) : (110)$	$= 60°\ 58'$	—
$m : b = (100) : (010)$	$= 59°\ 31'$	—

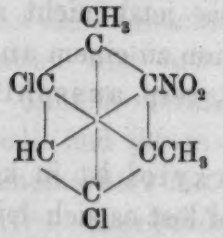
Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach c (001). Auf der Basis treten die optischen Axen mit kleinen Axenwinkeln aus. Axenebene ist das vordere Pinakoid (100).

	Berechnet für $C_9H_7Cl_2NO_2$:	Gefunden:
C	43,63	43,49 %
H	3,18	3,39 „
Cl	32,27	31,98 „
N	6,36	6,81 „.

[1]) Während des, allerdings ziemlich verzögerten, Druckes dieses Aufsatzes ist es Hrn. Scheid in meinem Laboratorium gelungen, auch das zweite Mononitroderivat durch directe Nitrirung zu erhalten: Es entsteht dieses isomere Nitrodichlorxylol unter etwas veränderten Nitrirungsbedingungen und krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 106° (uncorr.) schmelzen.

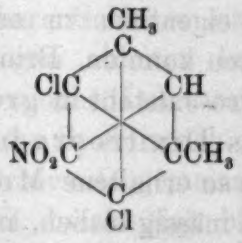
Es ist uns vor der Hand noch nicht gelungen, für diese Verbindung zwischen den beiden folgenden theoretisch möglichen Structurformeln:

I.



oder

II.



;

auf experimentellem Wege eine definitive Entscheidung zu erreichen; a priori[1]) wird sich kaum zu Gunsten der einen oder andern der beiden Formeln ein Entscheid voraussagen lassen. Zunächst ward der Versuch unternommen, die beiden Chloratome durch Wasserstoff zu ersetzen und festzustellen, welches Mononitro-m-Xylol eventuell restiren würde. Allein die Einwirkung von Natriumamalgam, die in alkoholischer Lösung unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Wasser und Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure ausgeführt werden sollte, liess trotz tagelangem Schütteln und ununterbrochen im Gang erhaltener langsamer Wasserstoffentwicklung keinen Effect erreichen. Die Nitrodichlorverbindung wurde unverändert, so zu sagen quantitativ, wieder erhalten, und in den bedeutenden Mengen salpetersauren Natrons konnte Chlor kaum nachgewiesen werden. — Dieser vollkommen negative Verlauf der Reaction ist aber doch nicht ganz ohne Bedeutung, denn er spricht entschieden nicht für die Formel II, da man von der in ihr ausgedrückten Stellung der Nitrogruppe, als orthoständig zwischen den beiden Chloratomen, eher einen lockernden, ihre Reactionszugänglichkeit erhöhenden Einfluss auf die letzteren hätte erwarten müssen, während die der Formel I entsprechende Metabeziehung der Nitrogruppe zu den Chloratomen nach allen in analogen Fällen gemachten Erfahrungen mit der offenbar sehr geringen Zugänglichkeit dieser Chloratome im besten Einklang steht: Immerhin aber wird man dieser ganzen Betrachtung an und für sich nicht

[1]) Nachdem nunmehr für die isomere Verbindung der Schmelzpunkt zu 106° festgestellt ist, wird für diese eben des niedrigeren Schmelzpunktes wegen die Formel II als die wahrscheinlichere zu folgern sein.

mehr Werth, als den einer recht eigentlichen Warscheinlichkeitsspeculation beilegen dürfen.

Amido-(4—6)dichlor(1.3)Xylol: $(\overset{1.3}{C}H_3)_2.C_6H.\overset{4.6}{Cl}_2.NH_2$.

Wenn man das Mononitro-Dichlor-Metaxylol in die Auflösung der zur Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe sich berechnenden Menge von Zinnchlorür in starker Salzsäure einträgt, so wird dasselbe durch das Reductionsmittel nicht verändert. Wird dagegen das Nitroderivat in Alkohol gelöst, und diese Lösung nach und nach in die Reductionsflüssigkeit eingetragen, so geht die Einwirkung glatt vor sich.

Nach 3—4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und nach Erkalten des Produktes scheidet sich ein Salz von gelblicher Farbe ab, welches wahrscheinlich das Zinnchloriddoppelsalz der Amidoverbindung ist. Die letztere wird nach Zerlegung des Doppelsalzes mit concentrirter Kalilauge durch Destillation mit Wasserdampf und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln in zunächst farblosen, sich aber bald färbenden Nadeln, die meist büschelförmig aneinander gelagert sind und bei 85° (uncorr.) schmelzen.[1])

	Berechnet für $C_8H_7Cl_2.NH_2$:	Gefunden:
N	7,36	7,73 %.

Das Amin ist eine verhältnissmässig schwache Base; es löst sich erst beim Erwärmen in nicht zu verdünnter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser im freien Zustand wieder ausgeschieden. Doch erhält man aus heisser concentrirter Salzsäure auch

das chlorwasserstoffsaure Salz: $C_8H_7Cl_2.NH_2.HCl$ in Form von farblosen Nadeln.

Das Platindoppelsalz: $[C_8H_7Cl_2NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, aus einer Auflösung des salzsauren Salzes mittelst Platinchlorid gefällt, bildet getrocknet ein braunes, metallisch glänzendes Pulver, welches kein Krystallwasser enthält. Bei etwa 200°

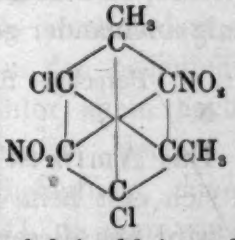
[1]) Das isomere, aus dem bei 106° schmelzenden Nitroprodukt durch Reduction dargestellte, Xylidin schmilzt nach den Untersuchungen des Hrn. Scheid bei 72° (uncorr.)

bis 250° fängt es an sich zu bräunen, ohne jedoch vorher zu schmelzen. Die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,87	25,0 %.

Versuche, dem Amin durch Behandeln mit Natriumamalgam die Chloratome zu entziehen und so zu einem einfachen Xylidin zu gelangen, welches Auskunft über die Stellung der Amidogruppe gestattet hätte, ergaben durchaus negatives Resultat. Auch in dieser Base gelang es nicht, die Chloratome durch Wasserstoff auf diese Weise zu ersetzen, vielmehr wurde trotz energischer und andauernder Behandlung mit reichlichen Mengen Natriumamalgams wesentlich die unveränderte Amidodichlorverbindung durch Uebertreiben mit Wasserdampf nach der Reaction wieder erhalten. — Uebrigens sind diese Versuche, wie überhaupt die Untersuchungen über dieses Dichlorxylidin, welches jedenfalls von dem unsymmetrischen m-Xylidin nicht derivirt, neuerdings von Hrn. Scheid und von Hrn. Osthof wieder aufgenommen, und es sei einstweilen nur noch erwähnt, dass die Diazotirung leicht und, wie es nach vorläufigen Versuchen scheint, glatt verläuft, so dass auf diesem Wege günstigere Resultate zu erwarten sind.

(2.5)Dinitro(4.6)dichlor(1.3)Xylol:



Zur Darstellung wird 1 Thl. Dichlorxylol in kleinen Portionen in 5 Thle. eines Gemisches aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure (1,52) und 2 Thln. Schwefelsäure eingetragen: Die hierbei entwickelte Wärme genügt, das Dichlormetaxylol zu lösen. Nachdem die ganze Substanz eingetragen ist, lässt man das Gemisch einen Tag ruhig stehen. Hierauf wird der Kolben mit aufgesetztem Kühler noch während einiger Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, und dann nach dem Erkalten die Reactionsflüssigkeit in Wasser gegossen. Es scheiden sich sofort schwach gelblich gefärbte Flocken ab, welche abfiltrirt und mit Wasser solange ausgewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt.

Das auf dem Filter zurückbleibende Pulver besitzt dann eine fast weisse Farbe und besteht aus Dinitrodichlormetaxylol, durch etwas Mononitrodichlormetaxylol verunreinigt. Dieses letztere entfernt man durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Alkohol, in welchem das Dinitroprodukt fast unlöslich ist. Aus Chloroform umkrystallisirt, stellt das

Dinitrodichlormetaxylol

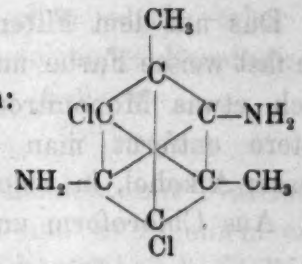
grosse, schwach gelb gefärbte, würfelförmige Krystalle dar. Es ist in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, in Chloroform und Eisessig dagegen leicht löslich. Es schmilzt bei 223° (uncorr.)

Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	36,24	36,50	36,11 %
H	2,26	2,48	2,51 „
Cl	26,75	—	26,47 „
N	10,59	—	11,02 „ .

Durch Reduction nur eine Nitrogruppe in Amin zu verwandeln, wie wir anfangs beabsichtigten, — wir hofften auf diese Weise zu den beiden theoretisch ableitbaren Mononitroverbindungen zu gelangen — gelingt unter keinen Umständen. Wendet man auf 1 Mol. der Dinitroverbindung nur 3 Mol. Zinnchlorür, also nur die für die Reduction einer Nitrogruppe nöthige Menge an, so bleibt die Hälfte der Verbindung unangegriffen und die andere Hälfte wird vollständig zum Diamin reducirt. Wendet man dagegen Schwefelwasserstoff in der gebräuchlichen Weise als Reductionsmittel an, so geht die Reduction überhaupt nur in sehr träger und untergeordneter Weise vor sich; soweit aber einmal die Dinitroverbindung dabei angegriffen wird, erleidet sie auch vollständige Reduction ihrer beiden Nitrogruppen unter Bildung des Diamins: Ein intermediäres Nitroamidoprodukt dagegen konnte, trotzdem die Reduction, wie gesagt, immer nur für einen untergeordneten Theil der Dinitroverbindung eingetreten war und der grösste Theil derselben unverändert wieder erhalten wurde, auf diesem Wege niemals aufgefunden werden.

Dichlor-m-Xylylen-p-diamin: [(2.5)Diamido((4.6)dichlor(1.3) Xylol].



Am besten erhält man das Diamin, indem man 6 Mol. Zinnchlorür mit der nöthigen Menge Salzsäure zu 1 Mol. der in Alkohol suspendirten Dinitroverbindung unter Erwärmen auf dem Wasserbade zugiebt. Das Arbeiten in alkoholischer Flüssigkeit ist auch hier zum Gelingen der Reaction unerlässlich. Das Ende der Umsetzung markirt sich deutlich mit dem Verschwinden der schwerlöslichen Kryställchen der Nitroverbindung, also mit dem Entstehen einer klaren, freilich in der Regel braungefärbten Lösung. Nach dem Verjagen des Alkohols wird der bleibende Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, aus welcher Lösung nach kurzer Zeit das salzsaure Salz der Base in der Regel ziemlich reichlich in schönen, meist gelblich gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge gewinnt man den Rest des gebildeten Diamines einfach durch Uebersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Chloroform. — Zum Reinigen krystallisirt man am besten das salzsaure Salz aus Wasser, die daraus durch Kali oder Ammoniak abgeschiedene Base selbst aus Alkohol um.

Im reinen Zustand ist das Diamin blendend weiss, es bildet aber beim Krystallisiren meist gelblich oder rosa gefärbte Prismen oder Nadeln, welche sich an der Luft bald bräunen und schliesslich schwarz werden. Ihr Schmelzp. liegt bei 176° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,65	14,01 %

Ohne der ausführlichen Untersuchung dieses interessanten Diamins vorzugreifen, sei von seinen Derivaten kurz das folgende hier angeführt:

Das schon erwähnte salzsaure Salz, welches in gelblichen, ziemlich leicht löslichen Krystallnadeln erhalten wird, enthält nur 1 Mol. Salzsäure, entspricht also der Formel:

$$(CH_3)_2 . C_6Cl_2 . NH_2 . NH_2 . HCl.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Cl_3	44,2	44,90 %
HCl	15,15	15,45 „ .

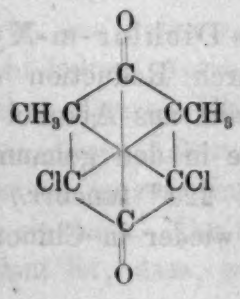
Das schwefelsaure Salz wird gleichfalls schön krystallisirt in anscheinend würfelähnlichen Formen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind, meist mit röthlicher Färbung erhalten.

Das Platindoppelsalz: $[C_8H_{10}Cl_2N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, bildet gelbrothe, prächtig braunen Metallglanz besitzende Schüppchen, die in Alkohol unlöslich sind und, ohne bis 120° an Gewicht zu verlieren, über 200° (etwa gegen 230°) sich unter Schwärzung zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,69	23,51 %.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure: eine Reaction, welche beim Eintropfen von Natriumnitritlösung in eine mit Eis gekühlte salzsaure Lösung des Diamins sofort eintritt — erhält man nicht eine Diazoverbindung, sondern aus der sehr bald trübe werdenden, sich gelb färbenden Lösung scheidet sich in gelben, flimmernden Krystallblättchen, auch bei der vorsichtigsten Leitung des Processes, ein Produkt aus, welches sich in allen seinen Eigenschaften unverkennbar als ein Chinon zu erkennen giebt. Wir haben zunächst der Untersuchung dieses Chinons, welches sich durch die Salpetrigsäure-Reaction übrigens nur beim vorsichtigen Arbeiten mit kleinen Mengen in guter Ausbeute und direct rein darstellen lässt, unsere ganze Aufmerksamkeit zugewendet. Da die Analyse ergeben hat, dass dasselbe noch die beiden Chloratome seiner Muttersubstanz, des Dichlor-m-Xylols, enthält, und da andererseits vom m-Xylol überhaupt nur ein p-Chinon deriviren kann, so ist seine Constitution in unzweideutiger Weise mit seiner Entstehung festgestellt, und wir bezeichnen es dem entsprechend als:

Dichlor-m-Xylochinon:



Die beste Darstellungsweise dieses Dichlorxylochinons ist folgende:

Das salzsaure Salz des Diamins wird in verdünntem Eisessig gelöst, und nun in der Kälte eine verdünnte, wässrige Chromsäurelösung langsam hinzugefügt. Zu dem guten Gelingen der Oxydation ist es nothwendig, dass man möglichst reines Salz anwendet, die Oxydation in der Kälte vornimmt und beide Lösungen ziemlich verdünnt anwendet. Befolgt man diese Regeln, so tritt die Chromsäure beim Einfliessen des ersten Tropfen sofort in Thätigkeit, was man leicht an dem Grünwerden der Flüssigkeit erkennt, und das Chinon fällt auf weiteren Zusatz von Chromsäure in ganz feinen, schillernden Blättchen aus. Werden nicht ganz reine Substanzen verwendet, oder zu concentrirte Lösungen genommen, so erhält man das Chinon als dunkelgrün bis schwarz gefärbten Niederschlag. Hieraus kann man immerhin das Chinon noch sehr schön erhalten, wenn man denselben mit wenig Alkohol kocht und schnell filtrirt: Das Chinon fällt dann nach einigen Secunden in prachtvollen, hellgelben, schillernden Blättern aus. Die Mutterlauge kocht man mit etwas Knochenkohle, filtrirt und gewinnt ebenfalls noch einen Theil des Chinons.

Das Dichlor-m-Xylochinon löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Eisessig etc. und bildet aus allen diesen Lösungsmitteln bei langsamem Krystallisiren ausserordentlich schöne, grosse, rein schwefelgelbe, glänzende Blätter; auch beim Sublimiren liefert es eben solche Krystalle; es schmilzt bei 178° (uncorr.).

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_2$:	Gefunden:
C	46,8	46,52 %
H	2,9	3,07 „
Cl	34,6	34,31 „

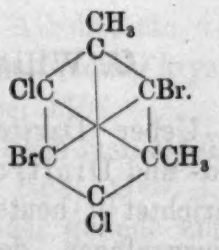
Das Dichlor-m-Xylohydrochinon: $(CH_3)_2.C_6Cl_2.(OH)_2$, wird durch Reduction mit Zinnchlorür leicht erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aether in farblosen, feinen Nadeln, die in den genannten Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 224° (uncorr.) schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird es wieder in Chinon übergeführt.

Auch von wässriger Kalilauge wird das Chinon beim Kochen angegriffen. Es entsteht unter Abscheidung eines rothen klumpigen Harzes eine tiefdunkelrothe Lösung, in welcher Chlor in Form von Chlorkalium in reichlicher Menge enthalten ist; doch müssen noch genauere Untersuchungen darüber Aufschluss geben, ob diese Abscheidung von Chlor nur auf einer glatten Umsetzung beruht, oder ob sie, zum Theil wenigstens, durch tiefer gehende Zersetzung bewirkt ist.

Mit Anilin bildet das Chinon ein Anilid von braunrother Farbe mit bläulichem Metallschimmer, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelrother Farbe löst und gegen Alkalien sehr widerstandsfähig zu sein scheint.

Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung scheint das Dichlorxylochinon ein Oxim nicht zu bilden. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin unter anderen Umständen dagegen erfolgt Umsetzung und man erhält ein violett gefärbtes Produkt, mit dessen näherer Untersuchung G. N. Vis soeben beschäftigt ist.

(2.5)Dibrom-(4.6)Dichlor-m-Xylol:



Diese Verbindung entsteht leicht, wenn man eine Lösung von Dichlor-m-Xylol in Eisessig mit etwas Eisen und 4 Atomen Brom unter Kühlung versetzt, und die Reactionsmasse einen Tag etwa sich selbst überlässt. Das durch Versetzen mit Wasser vollständig ausgeschiedene Produkt wird durch Auswaschen mit kaltem Alkohol, in dem es nur sehr wenig löslich ist, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Verbindung ist auch in kaltem Aether schwer löslich, löst sich aber in heissem Aether, Benzol, Eisessig etc. leicht auf. Sie krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln in prachtvollen, weissen, seideglänzenden, langen Nadeln und zu eben solchen Krystallen sublimirt sie auch. Ihr Schmelzpunkt ist 230° (uncorr.). — Interessant ist, dass, wenn man

in der oben beschriebenen Weise nur 2 Atome Brom auf 1 Mol. Dichlorxylol einwirken lässt, doch nur dasselbe dibromirte Produkt entsteht, und die Hälfte des Dichlorxylols unbromirt bleibt. Ein Monobromdichlorxylol, dem früher beschriebenen Trichlorxylol entsprechend, kann auf diesem Wege nicht erhalten werden. Die Frage nach der Darstellung dieser gemischten Chlorbrom-Derivate des m-Xylols wird übrigens in einer Reihe von Versuchen auch auf indirectem Wege, über die Nitroverbindungen etc., verfolgt.

	Berechnet für $C_6H_2 . Cl_2 . Br_2$:	Gefunden:
C	28,84	28,82 %
H	1,83	2,06 „
Cl + Br	69,23	69,0 „.

Freiburg, April 1890.

LXVI. Ueber Derivate des o-p-Dinitrophenylphenylhydrazins;

von

C. Willgerodt und B. Hermann.

1. Ueber Darstellung und Eigenschaften von Nitronitroso- und Dinitrosoazobenzol haben wir erst vor kurzer Zeit berichtet[1]); heute haben wir jener Veröffentlichung nur noch hinzuzufügen, dass wir die Molekulargrössen jener Verbindungen mit Hülfe der Raoult'schen Methode bestimmt und damit bewiesen haben, dass beide Körper Abkömmlinge des einfachen Azobenzols sind.

a) Die empirische Formel des Nitronitrosoazobenzols liess sich, nachdem die analytischen Daten vorlagen, mittelst Eisessigs feststellen, dessen Constante 38,8 betrug. — Für $H_5C_6 . N_2 . C_6H_3(NO)NO_2$ berechnet sich die Molekulargrösse 256, gefunden wurde 245,5.

b) Die Molekulargrösse des Dinitrosoazobenzols kann mit Hülfe von Eisessig nicht eruirt werden, da sich dasselbe während des Gefrierens des Lösungsmittels fast gänzlich aus-

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 252.

scheidet. Sehr vorzüglich eignet sich dagegen das Naphtalin als aufnehmendes Mittel bei der Raoult'schen Bestimmung. Die Constante unseres reinen, bei gedachter Operation verwendeten Naphtalins betrug 69,9. Das Dinitrosoazobenzol hat die Molekulargrösse 240, und wir fanden für dasselbe die Grösse 219,67.

2. Ueber Trinitro-, Tetranitro-, Trinitromononitroso- und Dinitrodinitroso-azobenzol.

a) p-Trinitroazobenzol $(\overset{4}{NO_2})HC_6 . \overset{1}{N_2} . C_6H_3\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$.

Das Trinitroazobenzol entsteht ebensowohl durch Nitrirung des Dinitrophenyl-phenylhydrazins, als auch durch Nitrirung des Dinitroazobenzols.

Uebergiesst man Dinitrophenyl-phenylhydrazin mit der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52, so tritt eine heftige Reaction von kurzer Dauer ein, bedingt durch die Oxydation der Hydrazo- zur Azogruppe; wird das Reactionsgemisch nach Verlauf derselben noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und darauf in kaltes Wasser gegossen, so fällt eine rothe, schmierige Masse aus, die erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol etc. vollständig gereinigt werden kann. Die reine Verbindung krystallisirt in feinen, rothen Nadeln und schmilzt bei 170°.

Zu demselben Körper gelangt man, wenn man o-p-Dinitroazobenzol mit rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder gelinde auf einem Wasserbade erwärmt und das entstehende Gemisch, wie bereits beschrieben, verarbeitet.

Analysen, ausgeführt mit dem Trinitroazobenzol:

	Gefunden:	Ber. auf $C_{12}H_5N_5O_6$:
C	45,60	45,42 %
H	2,74	2,21 „
N	1) 21,95 2) 22,07	22,08 „

Die Eigenschaften unseres Trinitroazobenzols sind folgende: es krystallisirt in rothen, bei 170° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in heissen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. auf, ist aber unlöslich in Wasser; wird es mit wässriger Kali-

lauge gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst blaugrün, nach längerer Zeit dunkel bis schwarz. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, geht diese Verbindung in Tetranitroazobenzol über; beim Behandeln mit rauchender Salpeter-Chromsäure lieferte sie einen Körper vom Schmelzp. 133°. Das Oxydationsprodukt harmonirt somit am besten mit Klinger-Zuurdeeg's p-Trinitroazoxybenzol vom Schmelzp. 136°—137°, nicht mit der o-Trinitroazoxyverbindung, deren Schmelzp. bei 175°—176° liegt, die aber durch Reduction ein o-Trinitroazobenzol liefert, das mit dem unserigen in physikalischer Hinsicht sehr viel Aehnlichkeit zeigt, mit demselben aber nicht identisch ist.

Ueberblickt man die bis jetzt gewonnenen Trinitroazobenzole[1]), so stellt sich heraus, dass das unserige scheinbar mit keinem andern übereinstimmt; dennoch ist durch die Arbeiten Janovsky's, Klinger-Zuurdeeg's und die unserigen mit ziemlicher Sicherheit erwiesen, dass unsere Verbindung nur p-Trinitroazobenzol der Formel $(\underset{(4)}{NO_2})H_4C_6.\underset{(1)}{N_2}.C_6H_3\underset{(2)}{NO_2}\underset{(4)}{NO_2}$ sein kann; es geht dies einmal hervor aus der Constitution der Muttersubstanz, Orthoparadinitroazobenzol,

$$H_5C_6.\underset{(1)}{N_2}.C_6H_3\underset{(2)}{NO_2}\underset{(4)}{NO_2},$$

die durch bereits gedachte Oxydation zu Klinger-Zuurdeeg's p-Trinitroazoxybenzol führt, eine Verbindung, die Willgerodt auch aus dem Dihydro-dipara-dinitroazobenzol vom Zersetzungspunkt 250° beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhielt. Weiter spricht für die obige Structur des bei 170° schmelzenden Trinitroazobenzols Janovsky's Verbindung vom Schmelzp. 160°, welche derselbe mit kalter rauchender Salpetersäure aus dem Diparadinitroazobenzol erhielt; wenngleich wir bei einmaliger Wiederholung jener Arbeit nur einen Körper vom Schmelzp. 133° erhielten, zweifeln wir nicht daran, dass Janovsky unreines p-Trinitroazobenzol unter Händen gehabt hat.

b) o-p-Tetranitroazobenzol:

$$\underset{(4)}{NO_2}\underset{(2?)}{NO_2}HC_6.\underset{(1)}{N_2}.C_6H\underset{(2)}{NO_2}\underset{(4)}{NO_2}.$$

Das Tetranitroazobenzol wurde in der Weise dargestellt,

[1]) Siehe Wien. Mon. 7, 125 u. Ann. Chem. 255, 326 u. 329.

dass wir o-p-Dinitroazobenzol mit einem Ueberschuss rauchender Salpetersäure längere Zeit auf einem Asbestteller kochten. Mit Wasser wurde aus dem Reactionsgemisch ein gelber Körper ausgefällt, welcher, aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, schöne orangefarbige Tafeln lieferte, die bei 222° (uncorr.) schmelzen. Analytische Belege für das Tetranitroprodukt sind folgende:

	Gefunden:	Ber. auf $C_{12}H_6N_2(NO_2)_4$:
C	1) 40,00 2) 39,66	39,77 %
H	1) 1,90 2) 2,16	1,66 „
N	23,48	23,20 „

Da dieses Tetranitroazobenzol von dem oben beschriebenen Trinitroprodukt derivirt, so ist kaum daran zu zweifeln, dass demselben die gegebene Constitutionsformel gebührt, eine genauere Untersuchung und die weitere Nitrirung behalten wir uns vor.

Von den Eigenschaften des o-p-Tetranitroazobenzols sei noch erwähnt: es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Benzol, Eisessig, Chloroform; mit wässriger Kalilauge gekocht, tritt zunächst blaue, darauf blaugrüne Färbung auf, schliesslich löst sich der Körper gänzlich auf und verleiht dem Lösungsmittel eine braune Farbe.

c) Trinitro-nitroso-azobenzol: $C_{12}H_6N_2(NO_2)_3(NO)$.

Nitro-nitrosoazobenzol wird in der Kälte selbst bei sechsstündigem Stehen mit rauchender Salpetersäure nicht angegriffen; nach dem Kochen mit derselben fällt schon beim Erkalten ein Körper vom Schmelzp. 220° aus; die Hauptmenge desselben wird indessen erst durch Wasser aus der salpetersauren Lösung ausgefällt. Werden die so gewonnenen Substanzen durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol gereinigt, so erhält man gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 224° (uncorr.). Das Trinitro-nitroso-azobenzol ist schwer löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und Aether, leichter jedoch in Eisessig, Benzol und Chloroform; von dem Tetranitrazobenzol, mit dem es im Schmelzpunkt fast übereinstimmt, unterscheidet es sich durch seine Wasserlöslichkeit, ganz be-

sonders aber dadurch, dass es, mit wässrigem Kali gekocht, zunächst Gelb-, dann Braun-, nicht aber wie jenes Blaufärbung veranlasst.

Auch durch die Analysen tritt der Unterschied hervor.

	Gefunden:	Ber. auf $C_{12}H_6(NO_2)_3NO$:
C	41,67	41,62 %
H	2,21	1,73 „
N	23,94	23,94 „

Die Constitution des Trinitronitrosoazobenzols ist noch nicht erwiesen; sehr wahrscheinlich entspricht die Verbindung der Formel: $(\overset{(4)}{NO_2})(\overset{(2)}{NO_2})H_3C_6 . \overset{(1)}{N_2} . C_6H_3(\overset{(2)}{NO})\overset{(4)}{NO_2}$; die Beweisführung für diese Annahme dürfte dadurch gelingen, dass das Orthonitroso-metachlorazobenzol, $H_5C_6 . N_2 . C_6H_3(NO)Cl$, entchlort und darauf nitrirt wird: Arbeiten, die bereits von Hrn. Ellon unternommen sind.

d) Dinitro-dinitrosoazobenzol: $C_{12}H_6N_2(NO_2)_2(NO)_2$.

Diese Verbindung lässt sich darstellen durch längeres Erwärmen von Dinitrosoazobenzol $H_5C_6 . N_2 . C_6H_3(NO)_2$ (1:2:4) mit rauchender Salpetersäure. Die durch Wasser gefällte gelbe, flockige Masse muss zur vollständigen Reinigung des Produkts mehrere Male aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt werden. Die reine Verbindung krystallisirt in kurzen, gelben Nadeln, die bei 238° schmelzen; mit derselben ausgeführte Analysen ergaben folgende Daten.

	Gefunden:	Ber. auf $C_{12}H_6N_6O_6$:
C	43,8	43,63 %
H	2,06	1,85 „
N	25,52	25,45 „.

Der eine von uns kann es an dieser Stelle nicht unterlassen, schliesslich noch auf die Widerstandsfähigkeit der Nitrosogruppen unserer Verbindungen gegen Oxydationsmittel aufmerksam zu machen; weder rauchende Salpetersäure, noch ein Eisessig-Chromsäuregemisch vermag dieselben in Nitrogruppen überzuführen, wie wir durch Versuche bewiesen haben, welche wir mit Nitronitroso-, mit Trinitronitroso- und Dinitrodinitroso-azobenzol ausgeführt haben. Kocht man dieselben mit Eisessig-Chromsäure, so nehmen sie sämmtlich einen lichteren Teint an, behalten aber ihren Schmelzpunkt unverändert bei.

Da unsere Verbindungen überdies die Liebermann'sche Farbreaction nicht liefern, so kann kaum noch daran gezweifelt werden, dass es zwei verschiedene Klassen von Nitrosokörpern giebt, in deren Arten der Stickstoff stets direct mit dem Kohlenstoff verbunden ist. — Die Glieder der einen Reihe, zu denen Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol, Nitrosokresol, Nitrosonaphtole etc. gehören, sind leicht und zwar entweder mit Salpetersäure oder durch übermangansaures Kali oder auch durch rothes Blutlaugensalz in entsprechende Nitrokörper übergeführt worden; die Glieder der zweiten Klasse dagegen lassen sich, wie soeben erörtert wurde, weder durch rauchende Salpetersäure noch durch Eisessig-Chromsäure oxydiren.

Die Structurtheorie vermag weder die Art dieser Verbindungen zu erklären und noch viel weniger einen Grund der verschiedenen Umsetzungsfähigkeit der Nitrosokörper zu geben. Der Stereochemie dagegen wäre es wohl möglich, eben sowohl Licht über Atomverkettung als auch Reactionen gedachter Substanzen zu verbreiten.

Hier sei nur darauf hingewiesen, dass die Annahme von Willgerodt's Stickstoff-Doppeltetraëder zwei verschieden constituirte Nitrosogruppen zulässt, von denen sich die eine leicht, die andere dagegen schwierig oder gar nicht zur Nitrogruppe oxydiren lassen müsste.

3. Behandlung von Dinitrophenyl-phenylhydrazin und Dinitro-azobenzol mit Brom.

Bei der Behandlung von Nitrohydrazoverbindungen in Chloroformlösung mit Brom-Chloroformlösung entstehen, wie der eine von uns schon früher an E. Fischer's Trinitrohydrazobenzol nachwies, nicht Nitroazoverbindungen, sondern gebromte Körper. Der einfachst gebromte, in gelben Nadeln krystallisirende Körper schmilzt bei 269°, die höher bromirte blassroth gefärbte nadelförmige Verbindung schmilzt bei 170°. Zum Bromiren wurde eine Brom-Chloroformlösung angewandt, die in 100 Ccm. 10 Grm. Brom enthielt.

a) Behandlung des Dinitrohydrazobenzols mit geringen Mengen von Brom.

2 Grm. Dinitrophenyl-phenylhydrazin, in Chloroform gelöst, wurden mit 6,3 Ccm. gedachter Bromlösung, also mit

0,63 Grm. Brom versetzt (1,168 Brom wären nöthig gewesen, um den Wasserstoff des Hydrazins hinwegzunehmen), und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt; es entwickelte sich Bromwasserstoff. Nach Vollendung der Reaction wurde das Chloroform verjagt, und es hinterblieb eine rothe, schmierige Masse, aus welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol feine, verfilzte, hellgelbe Nädelchen erhalten wurden, deren Schmelzpunkt constant bei 242° lag. Trotzdem diese gelbe Substanz vollständig rein erschien, und der Schmelzpunkt sich durchaus nicht erhöhen liess, hat sie Analysen ergeben, die auf ein Gemisch verschiedener Körper deuten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{12}H_7BrN_2(NO_2)_2$:	Berechnet auf $C_{12}H_7BrN_2NO(NO_2)$:
C	1) 44,04 2) 44,58	41,02	42,98 %
H	1) 2,73 2) 2,83	1,99	2,08 „
Br	1) 23,32 2) 22,26	22,79	23,86 „
N	17,22	15,95	16,74 „.

Mit Sicherheit geht aus diesen Analysen hervor, dass ein Monobromprodukt vorliegt, dem noch eine andere Materie anhängt; am meisten sprechen dieselben für das Nitronitrosomonobromazobenzol, mit der Entstehung desselben stehen auch die erhaltenen Ausbeuten im Einklange.

b) Behandlung des Dinitrohydrazobenzols mit überschüssigen Brommengen.

Behandelt man Dinitrohydrazobenzol mit einem Ueberschuss von Brom, indem man auf dasselbe mehrere Male hintereinander Brom-Chloroformlösung unter Erwärmen einwirken lässt, so hinterbleibt nach dem Vertreiben des überschüssigen Broms eine dunkle, rothgefärbte Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, zunächst bei 188° schmilzt; durch wiederholtes Reinigen steigt der Schmelzpunkt auf 190°.

Die Analysen, die mit den bei 190° schmelzenden rothen Nadeln ausgeführt wurden, sind folgende:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{12}H_6Br_2N_2(NO_2)_2$:	Berechnet auf $C_{12}H_6Br_2N_2(NO_2)NO$:
C	36,34	33,48	34,78 %
H	2,16	1,39	1,44 „
Br	1) 36,49 2) 36,53 3) 36,26	37,20	38,64 „
N	13,78	13,02	13,52 „.

Auf das Dinitrosodibromazobenzol, $C_{12}H_6Br_2N_2(NO)_2$, berechnen sich 36,18 % C, 1,76 % H, 14,07 % N, aber 40,2 % Br.

Aus den vorstehenden Analysen geht auch hier mit Sicherheit hervor, dass eine Dibromverbindung vorliegt, es ist aus denselben jedoch nicht zu ersehen, welcher Art sie ist.

c) Behandlung des Dinitro-azobenzols mit einem Ueberschuss von Brom.

Lässt man auf Dinitro-azobenzol einen Ueberschuss von Brom in Chloroformlösung bei Wasserbadtemperatur einwirken, so hinterbleibt nach der Vertreibung des überschüssigen Broms auch hier ein rother Rückstand, der, mit Alkohol, Chloroform und Eisessig gereinigt, rothe Nadeln liefert, die gegen 190° schmelzen. Dieser Körper ist dem, welcher aus der Hydrazoverbindung erhalten wurde, ausserordentlich ähnlich in Form, Farbe und Schmelzpunkt. Zwei Brombestimmungen lieferten die folgenden Resultate:

	Gefunden:	Ber. auf $C_{12}H_6Br_2N_2(NO_2)_2$:
Br	1) 36,74 2) 36,93	37,2 %.

Die Substanz müsste hiernach Dinitrodibromazobenzol sein.

Wir setzen die Bromirung der Nitrohydrazoverbindungen fort und hoffen in Bälde berichten zu können, ob dabei gebromte Nitro- oder Nitro-nitrosoazokörper entstehen.

Freiburg i. B., im April 1890.

Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Process;

von

F. Kehrmann.

Vor kurzem[1]) habe ich den Einfluss der Molekulargrösse auf den Verlauf von Substitutionsvorgängen an der Hand einer Reihe von Beispielen besprochen und unter anderem darauf hingewiesen, wie sich bisher unverständliche oder anders gedeutete Thatsachen leicht erklären lassen, wenn man den Substituenten einen mit ihrer Molekulargrösse wachsenden und auch von ihrem Negativitätsgrad ohne Zweifel abhängigen Einfluss zuschreibt, wie die Grösse dieses Einflusses durch den chemischen Ort der wirksamen Radicale bedingt ist, und besonders von in Ortho- oder in Alpha-Stellung befindlichen Gruppen ausgeübt wird.

Anschliessend hieran hatte ich in einer zweiten Mittheilung, veranlasst durch eine Stelle in der bekannten Abhandlung von Hantzsch und Werner[2]), zu zeigen versucht, wie sich von dem neuen Gesichtspunkte aus einige stereochemische Thatsachen beleuchten lassen; da jedoch diese Notiz von der Publications-Commission der „Berichte“ als nicht geeignet zum Abdruck erkannt wurde, und da andererseits inzwischen wiederholt von mehreren Fachgenossen meine Ansichten lediglich bestätigende Thatsachen und Ueberlegungen mitgetheilt worden sind (auf dieselben ist weiter unten zurückzukommen), so halte ich es nicht für angezeigt, länger mit dem Versuch einer etwas ausführlicheren Darlegung der eignen Meinung zu zögern, zumal, da mir inzwischen von sehr beachtenswerther Seite zustimmende Meinungsäusserungen geworden sind.

Zunächst ist festzustellen, dass sich meine Ansichten aus den Resultaten fremder und eigner Versuche über Oximirung von Para-Chinonen entwickelt haben, und dass die Speculationen C. A. Bischoff's[3]) über dynamische Isomerie,

---

[1]) Ber. 23, 130. [2]) Das. 23, 11. [3]) Das. 23, 623.

die er auf Grund seiner Versuche über alkylirte Bernsteinsäuren angestellt hat, den in meiner seiner Zeit nicht abgedruckten Notiz bereits ausgesprochenen Gedanken über den möglichen Einfluss relativer Grössenverhältnisse der Substituenten auf das Zustandekommen stereometrischer Isomerie zuerst in bestimmter Form auf Grund eines nicht unbeträchtlichen Beobachtungsmaterials zum Ausdruck gebracht haben.

In den folgenden Worten ist der betreffende Passus meiner Notiz, welche am 1. Februar bei der Redaction der „Berichte" eingelaufen ist, reproducirt.

„Mir scheint weniger (mit Bezug auf V. Meyer's bekannte Hypothese über die Stabilität isomerer Benziloxime gesagt) der Negativitätsgrad der Substituenten, als die Ersetzung eines Theiles des kleineren Wasserstoffs durch grössere Atomcomplexe ein wesentliches ursächliches Moment zu sein (d. h. für die Existenzfähigkeit stereochemisch isomerer Substanzen, wobei allerdings die geometrische Form dieser Radicale ebenfalls zu berücksichtigen wäre; da wir aber über die Gestalt der Radicale nichts wissen, so entzieht sich ihr Einfluss noch der Beurtheilung). Man kann sich vorstellen, dass nicht nur Substitutionen, sondern auch Umlagerungen isomerer Substanzen und vielleicht noch manche andere Kategorien chemischer Vorgänge häufig um so leichter stattfinden werden, je kleiner, und deshalb die Umlagerung oder den Austausch in geringerem Grade beeinflussend, die auf Ort und Sinn der Veränderung wirkenden Reste sind."

„Betrachten wir die zum Auftreten stereometrischer Isomerie nothwendigen Voraussetzungen (doppelte Bindung, asymmetrischer Kohlenstoff u. s. w.) als gegeben, so dürfen wir annehmen, dass sich anfangs vorwiegend eine bestimmte von den möglichen Configurationen bilden wird (die nicht die stabilste zu sein braucht), welche sich in zweiter Phase ganz oder auch nur theilweise, mehr oder weniger schnell in die unter den Endbedingungen des Versuchs stabilste Form umlagern wird. (Diese Annahme ist berechtigt, weil die Anfangsbedingungen eines Versuchs von den Endbedingungen sich unterscheiden, weil sie sich zugleich mit dem Fortschreiten der Reaction ändern, und ferner, weil eine Reaction in verschiedenen Phasen verlaufen kann). Besteht nun wirklich ein dem

vorhin angedeuteten ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Auftreten stereochemischer Isomerie und der Molekulargrösse der Substituenten, so liesse sich in manchen Fällen voraussehen, welche Substanzen besonders geeignet zur Erforschung der räumlichen Atomlagerung sind."

„So könnten z. B. zwei der drei denkbaren Diacetyldioxime so labil sein, dass sie sich unter Umständen, wo ihre Bildung anfangs stattfinden könnte, sehr schnell in die meistbegünstigte Form umwandelten, während das gewissermassen schwerfälligere Molekül des Bezildioxims in drei Zuständen bestehen kann, da es verhältnissmässig stärkerer Anstösse zur Umlagerung bedarf. Man wird daher vielleicht auch unter den niedern Homologen des Diacetyls vergebens nach geometrisch isomeren Oximen suchen (V. Meyer ist es bekanntlich nicht gelungen, isomere Diacetyloxime zu beobachten), während die Untersuchung der höhern Homologen mehr Aussicht auf Erfolg haben könnte.[1])"

Wie sich die Sachlage inzwischen gestaltet hat, ist heute noch nichts von dem damals Gesagten zurückzunehmen, wohl aber sind einige Bestätigungen zu verzeichnen. Um von Anfang an Missverständnisssen vorzubeugen, soll ausdrücklich hervorgehoben werden, dass meine Annahme über den Einfluss der Molekulargrösse auf das Zustandekommen stereometrischer Isomerie keine Entscheidung treffen wollte zwischen den Ansichten V. Meyer's, welcher eine Ursache der Stabilität isomerer Benziloxime in dem Negativitätsgrad der mit den Methan-Kohlenstoffatomen verbundenen Phenyl- und Oxim-Reste zu suchen geneigt war, und denjenigen von Hantzsch und Werner, welche auch neuerdings[2]) noch in der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffbindung der Oxime eine Ursache der Isomerie erkennen wollen. Meine Annahme sollte vor allem erklären, warum manche Körper in stereochemisch verschiedenen Zuständen existiren können, und hingegen andere ganz analog constituirte, von denen man a priori ein gleiches Verhalten erwarten

[1]) Nach einer Privatmittheilung von Hrn. Dr. Auwers sollen diesbezügliche Versuche gelegentlich im Heidelberger Universitäts-Laboratorium ausgeführt werden.

[2]) Ber. 23, 1243.

musste, nicht, ohne über die die Isomerie bedingende Ursache etwas auszusagen.

Sie sollte also erklären, warum z. B. isomere Benzildioxime relativ beständig sind, während entsprechende Diacetyldioxime nicht erhalten werden können, mag nun die Axe, um welche die Systeme drehbar gedacht werden, durch C—C-Bindung oder durch C—N-Bindung repräsentirt sein, mag sie durch doppelte oder durch einfache Bindung bestehen.

Meine Ansicht musste nothwendig auf diesem Punkte der Entwicklung stehen bleiben, da die Beobachtungen und Folgerungen C. A. Bischoff's noch nicht bekannt waren. Bischoff ist nun einen Schritt weiter gegangen; er konnte dies thun auf Grund seines Beobachtungsmaterials. Er fand Fälle von Isomerie bei Substanzen, die nicht structurisomer waren, keinen Stickstoff und keine doppelte Bindung enthielten, und auch ihre Isomerie wegen der zu grossen Zahl der Fälle und wegen der Eigenschaften nicht allein dem asymmetrischen Kohlenstoffs verdanken konnten. Weiter unten erwähnte, bei Gelegenheit des Studiums der Anhydridbildung von Gliedern der Fumar-, Lävulin- und Bernsteinsäurereihe gemachte Beobachtungen veranlassten ihn, eine Ursache der Isomerie in den Grössenverhältnissen der im Molekül vorhandenen Atomgruppen zu suchen, und er entwickelte auf Grund dieser Vorstellung seine Hypothese von der dynamischen Isomerie, die er auf eine durch die Grössen der Substituenten beschränkte Rotation einfach gebundener Kohlenstoffsysteme zurückführt.

Diese Beobachtungen Bischoff's[1]) verleihen meiner Ansicht eine thatsächliche Begründung, zum Theil über das Maass dessen hinaus, was damals erklärt werden sollte; sie zeigen, dass der Einfluss der Raumerfüllung sogar allein genügen kann, um stereometrische Isomerie zu Stande zu bringen, und man darf jetzt mit noch mehr Recht als bisher sich die Frage vorlegen, ob nicht der Einfluss der Molekulargrösse auch hinreicht, um die Isomerie der Benziloxime zu verursachen.

Eine Antwort auf diese Frage kann jedoch erst auf Grund

[1]) Vergl. übrigens die inzwischen erschienene Arbeit von K. Auwers u. L. L. Jackson, Ber. 23, 1599, sowie ferner die Mittheilung Bischoff's, das. 23, 1464.

neuer Beobachtungen erfolgen. Die Berechtigung zur Bejahung würde wachsen, wenn es gelänge, auch dynamische Isomerie bei Abwesenheit asymmetrischen Kohlenstoffs zu beobachten.

Nachdem solchergestalt durch die Beobachtungen Bischoff's meine Ideen über mechanische Ursachen gewisser Isomeriefälle die erste thatsächliche Unterlage bekommen haben, halten neuerdings auch Hantzsch und Werner[1]) es für möglich, „dass bestimmte, wenn auch noch unbekannte räumliche Lagerungsverhältnisse der am Stickstoff gebundenen Radicale das Erscheinen oder Fehlen stereochemischer Isomerie bei Stickstoffverbindungen verursachen können, und dass die Anwendung des Princips der dynamischen Isomerie zur Erklärung der Isomerie der Benzildioxime möglich sei."

Ferner geben dieselben Autoren S. 1252 ein Beispiel, wie man sich die directe Bildung labiler Oxime und ihre nachherige Umwandlung in die stabile Form vorstellen könne. Es ist dies nur eine Specificirung eines Gedankens, der ebenfalls in meiner Notiz in allgemeiner Form bereits ausgesprochen ist.

So viel einstweilen über den Einfluss der Moleculargrösse auf das Zustandekommen von Stereo-Isomerie. Durch Vorstehendes meine ich die Berechtigung zur Aufstellung der in meiner Notiz vom 1. Februar niedergelegten Ansichten hinreichend nachgewiesen zu haben, und es sollen nun im Anschlusse hieran weitere inzwischen zu meiner Kenntniss gekommene Thatsachen besprochen werden, die zum Theil den Einfluss der verschiedenartigen Raumerfüllung der Moleküle auf den chemischen Umsatz mit nicht zu verkennender Deutlichkeit hervortreten lassen. Zunächst sind hier zu erwähnen die für die Anhydridbildung der Säuren der Fumar-, Lävulin- und Bernsteinsäurereihe geltenden Gesetzmässigkeiten, die von Anschütz[2]), V. Meyer[3]), Bischoff[4]) und seinen Schülern, sowie Andern festgestellt wurden. Die Säuren dieser Reihen bilden um so leichter Säureanhydride, resp. Lactone, je vollständiger in den mit den Carboxylen verbundenen Kohlen-

[1]) Ber. 23, 1248.
[2]) Ann. Chem. 254, 179.
[3]) Ber. 23, 101. [4]) Das. 23, 620.

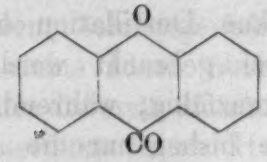
wasserstoffresten der Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, und je grösser diese Radicale sind. So zerfällt z. B. die Tetramethyl-Bernsteinsäure beim Destilliren mit Wasserdampf in Wasser und Anhydrid, wozu die Bernsteinsäure erst durch mehrmals wiederholte trockne Destillation oder Einwirkung wasserentziehender Mittel gebracht werden kann. Maleïnsäure ist als Hydrat existenzfähig, während von der Dimethyl- und Diäthylmaleïnsäure bisher nur die Anhydride bekannt sind. Eine treffende Erklärung dieser Verhältnisse im Sinne der Theorie von dem Einflusse der Moleculargrösse ist von Bischoff bereits gegeben worden, so dass diese Thatsachen eine willkommene Bestätigung der neuen Ansichten liefern.

Sodann sind gewisse Beobachtungen Graebe's und seiner Schüler über die Körper der Euxanthongruppe von Bedeutung für die Beurtheilung des Einflusses der Raumerfüllung der Reste auf chemische Vorgänge, insofern dieselben eine Ansicht bestätigen, die am Schlusse meines im Tageblatt Nr. 8 der jüngsten Naturforscher-Versammlung in Heidelberg abgedruckten Vortrags wie folgt ausgesprochen ist: „Zum Schlusse möchte ich eine Frage kurz berühren, die mir gesprächsweise geäussert wurde, dass es doch eigenthümlich sei, dass Verhältnisse, wie die beobachteten sich nur bei der Oximirung der Parachinone zeigten, während bei den einfachen Ketonen der Fettreihe und überhaupt bei Ketonen mit offener Kette nichts ähnliches bekannt sei. Mir scheint eine Erklärung wohl darin zu liegen, dass die CO-Gruppe in den Parachinonen, als einem geschlossenen Ring angehörig, viel weniger beweglich, also weniger im Stande ist, sich durch irgend welche Drehung dem Einflusse der Nachbarn theilweise zu entziehen, während bei den Ketonen mit offener Kette wohl derartige Drehungen möglich sind, wodurch die Carbonyl-Gruppen dem Angriffe des Hydroxylamins zeitlich mehr oder weniger preisgegeben sein können."

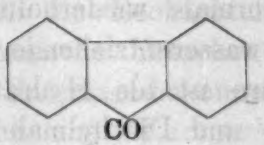
Von Graebe[1]) und seinen Schülern ist nämlich festgestellt worden, dass das Xanthon (Formel I) und seine

[1]) Ann. Chem. 234, 265. Graebe selbst spricht sich über die mögliche Ursache der von ihm beobachteten Verhältnisse, soviel mir wenigstens bekannt ist, nicht aus.

Homologen und Substitutionsprodukte, wie Methylxanthon, die beiden Phenonaphtoxanthone, das Oxy-xanthon, Euxanthon und ferner auch das Diphenylenketon (Formel II).

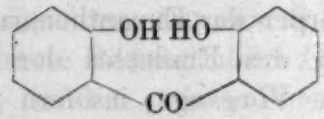


I.



II.

weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin zu reagiren vermögen, während hingegen die durch Spaltung der Xanthonderivate mit Alkalien gebildeten Oxybenzophenone, wie z. B. das dem Xanthon entsprechende Dioxybenzophenon Formel III.



III.

ohne Schwierigkeit Oxime und Hydrazone liefern.

Dasselbe Carbonyl-Sauerstoffatom, welches in der offenen Kette des Dioxybenzophenons die Reactionsfähigkeit gegen Hydroxylamin in normaler Weise zeigt, büsst diese in Folge Ringschliessung durch Anhydrid-Bildung der beiden Hydroxyle ein. Nach meinen gelegentlich der Oximirung der Para-Chinone gemachten Erfahrungen konnte dies vorausgesehen werden, da beide Ortho-Stellen zur Carbonyl-Gruppe in den Xanthonderivaten besetzt sind; dass aber zugleich mit der Oeffnung des Ringes die Fähigkeit der Oxim-Bildung wieder eintritt, spricht doch ganz entschieden für die oben citirte Anschauung.

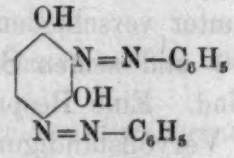
Nach Claus und Ruppel[1]) liefert auch das Di-β-naphtylenketonoxyd anscheinend kein Hydrazon. Nach den Erfahrungen Graebe's in der Xanthon-Reihe sollte man auch kein Oxim erwarten und eine genauere Untersuchung dieses Falles wäre von theoretischem Interesse.

Zum Schluss seien noch einige Beispiele für den Einfluss der Molekulargrösse der Substituenten im Benzolkern auf die Substitution des Kernwasserstoffs erwähnt.

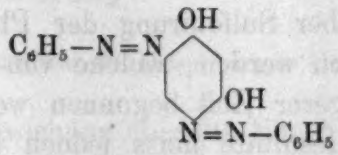
---

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 48.

Nach einer Beobachtung Kostanecky's[1]) entsteht aus dem Resorcin in essigsaurer Lösung durch Einwirkung eines Diazobenzolsalzes das benachbarte Phenyldisazoresorcin der Formel I.

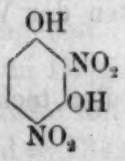


I.

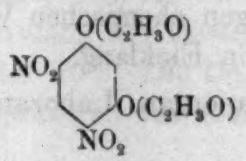


II.

während in alkalischer Lösung das symmetrische Isomere der Formel II gebildet wird. Dieses Resultat erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass in essigsaurer Lösung das freie Resorcin zur Einwirkung gelangt, während in alkalischer Lösung ohne Zweifel dessen Kaliumsalz reagirt. Die Vergrösserung der Hydroxyl-Gruppe in Folge der Ersetzung von Hydroxylwasserstoff durch Kalium reicht hin, den Ersatz des zwischen beiden Hydroxylen befindlichen Wasserstoffs zu verhindern, so dass anstatt dieses nur der Para-Wasserstoff ausgetauscht wird. Dass aber die Vergrösserung des Hydroxyls und nicht die Aenderung des Negativitätsgrades hier im Spiele ist, das zeigt recht deutlich die schon früher[2]) von mir als Beispiel herangezogene Thatsache, dass bei der Nitrirung des freien Resorcins das benachbarte Dinitroresorcin (Formel I)



I.



II.

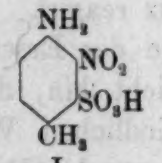
entsteht, während das Diacetylresorcin das symmetrische Dinitroprodukt (Formel II) liefert. Hier macht sich also die Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch den stark sauren Acetyl-Rest in derselben Richtung geltend, wie in dem eben angeführten Falle dessen Ersetzung durch das stark positive Kalium.

---

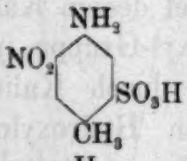
[1]) Ber. 21, 3114 [2]) Das. 23, 132.

Von Bedeutung im Besonderen für die Schätzung des Einflusses der Molekulargrösse der Substituenten auf die Substitution des Kernwasserstoffs in Phenolen werden wohl auch die Resultate der mit thunlicher Rücksicht auf die quantitativen Verhältnisse der entstehenden Produkte durchzuführenden Versuche über Sulfonirung der Phenole unter verschiedenen Bedingungen werden, welche von Claus[1]) und seinen Schülern vor längerer Zeit begonnen worden sind. Eine Besprechung dieser Resultate muss jedoch bis zur Vervollständigung derselben aufgeschoben werden.

Schliesslich soll hier noch eine kurze Bemerkung zu der Arbeit von Nietzki und Pollini[2]) Platz finden. Diese Forscher nehmen an, dass das von ihnen erhaltene Nitroderivat der Paratoluidin-m-sulfosäure die Formel I besitze:



I.



II.

Ich bin geneigt, die Formel II für wahrscheinlich richtig zu halten, wenn man nicht nur den bekannten Orientirungsregeln, sondern auch dem Umstand Rechnung trägt, dass sich nach Formel I die Nitro-Gruppe zwischen zwei durch grössere Reste substituirten Orthostellen befände, wie nach Formel II. Mit dem sonstigen chemischen Verhalten der Verbindung sind beide Formeln in Einklang.

Aachen, anorgan. Laboratorium der techn. Hochschule, im Mai 1890.

---

[1]) Claus u. Jackson, dies. Journ. [2] 38, 334; Claus u. Kraus, Ber. 20, 3089.

[2]) Ber. 23, 140.

Ueber das Dimethylacetylen und dessen Tetrabromid;

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf monosubstituirte Acetylene bei 170°[1]) gelang es mir nachzuweisen, dass das Aethylacetylen unter diesen Bedingungen einen Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften des Dimethylacetylens liefert, was dadurch zu constatiren war, dass er bei Bearbeitung mit Schwefelsäure (1 Thl. Wasser auf 5 Thle. Säure) Hexamethylbenzol gab. Spätere Versuche hatten gezeigt[2]), dass durch Einwirkung von metallischem Natrium dieser Kohlenwasserstoff sich in das ursprüngliche Aethylacetylen zurückverwandle.

Zur vollständigeren Charakterisirung des Dimethylacetylens schien es mir wichtig, möglichst genau seinen Siedepunkt zu bestimmen und sein Verhalten gegen Brom zu untersuchen. 10 Grm. des sorgfältig durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreiten und mit Chlorcalcium getrockneten Kohlenwasserstoffs wurden mit Le Bel's Dephlegmator der Destillation unterworfen. Um das Ueberhitzen zu vermeiden, wurde der Dephlegmator mit einem Bade, welches mit kaltem Wasser gefüllt war, umgeben. Vor Anfang der Destillation zeigte das Thermometer im Dephlegmator 10°. Die Destillation begann, als die Temperatur auf 27° gestiegen war und endigte bei 28°. Barometerstand = 734,8 Mm.

Ein Theil des destillirten Kohlenwasserstoffs wurde mit dem doppelten Volum Aether versetzt und in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz mit Brom gemischt. Brom wurde tropfenweise zugegossen, bis das Produkt eine bei gewöhnlicher Temperatur bleibende Färbung angenommen hatte. Nach Entfernung des Aethers resultirte ein gelbliches, bei −20° noch nicht erstarrendes Oel. Die Brombestimmung

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 383. [2]) Das. S. 430.

dieser Substanz gab Zahlen, welche ziemlich genau mit der Formel $C_4H_6Br_2$ übereinstimmten.

0,5138 Grm. Substanz gaben 0,8728 Grm. AgBr, entsprechend 0,3714 Grm. Br = 72,28 %; die Formel $C_4H_6Br_2$ verlangt 74,76 % Br.

Das Dibromid wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Menge Brom, 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff, bearbeitet. Gleich nach dem Zugiessen des Broms begann sich die Mischung merklich zu erwärmen und Krystalle abzuscheiden; nach Verlauf von 24 Stunden war Alles zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden mit schwacher Lauge gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und mehrmals umkrystallisirt. Sie lösen sich leicht in Aether, Benzol und Ligroïn und krystallisiren besonders gut aus letzterem. Beim Umkrystallisiren im Zimmer und im Freien, bei gegen $-10°$, konnte man bemerken, dass die in beiden Fällen entstehenden Krystalle einen verschiedenen Habitus zeigen. Ausserdem zeigte es sich, dass die bei Zimmertemperatur erhaltenen Krystalle ihre Durchsichtigkeit und ihren Glanz unbegrenzt lange Zeit behielten, während die in der Kälte entstandenen Krystalle beim Aufbewahren im Zimmer sich sehr bald trübten und milchig wurden. Beim Berühren mit einem Krystalle ersterer Art stellt sich diese Trübung noch schneller ein. Um nun zu entscheiden, ob die bemerkte Verschiedenheit im Habitus und in den Eigenschaften der Krystalle auf zwei verschiedene Substanzen zurückzuführen sei, oder uns nur ein Fall von Dimorphismus vorliege, wurden beide Krystallmodificationen gesondert untersucht.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung erwies es sich, dass beide Modificationen im zugeschmolzenen Capillarrohr denselben Schmelzpunkt, 230°, zeigten. Das Schmelzen ist mit einer bedeutenden Zersetzung verbunden, was daraus zu ersehen ist, dass bei Wiederholung des Versuchs mit derselben Substanz die Temperatur gleich auf 180° und niedriger fällt und beim Oeffnen der erkalteten Röhren ein bedeutender Druck, von ausgeschiedenem Bromwasserstoff stammend, zu beobachten ist.

1. Die Analyse der bei Zimmertemperatur erhaltenen Krystalle ergab:

0,4149 Grm. Substanz gaben 0,8298 Grm. AgBr, entsprechend 0,35308 Grm. = 85,10 % Br.

2. Die Analyse der in der Kälte erhaltenen Krystalle gab:

0,5045 Grm. Substanz gaben 1,0086 Grm. AgBr, entsprechend 0,4292 Grm. = 85,25 % Br.

Berechnet für die Formel $C_4H_6Br_4$ 85,55 % Br.

Die Molekulargewichte wurden nach der Methode von Raoult in Benzollösung bestimmt.

Die Krystalle 1.

Concentration 5,563, beobachtete Temperaturerniedrigung 0,783°, Constante 50, folglich Molekulargewicht 353.

Die Krystalle 2.

Concentration 3,854, beobachtete Temperaturerniedrigung 0,537°, Constante 50, folglich Molekulargewicht 358.

Das Molekulargewicht beträgt für die Formel $C_4H_6Br_4$ 374.

Folglich entsprechen beide Krystallmodificationen einem und demselben Tetrabromid $C_4H_6Br_4$; die Verschiedenheit der Krystallform und der Beständigkeit beim Aufbewahren sind einem Dimorphismus der beiden Modificationen zuzuschreiben.

Die krystallographische Untersuchung war Hr. E. Federow so freundlich zu übernehmen, und theilte mir folgende Resultate mit; die Figuren 1—4 zeigen die beobachteten Formen:

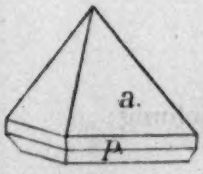


Fig. 1.

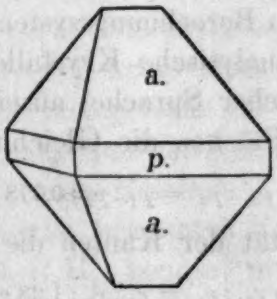


Fig. 2.

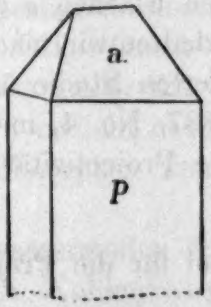


Fig. 3.

„Die Mehrzahl der aus Ligroïnlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Krystalle zeigen den Habitus 2, zu dem auch alle besseren Krystalle, welche zu Messungen dienten, gehören. Leider zeigen auch die besseren unter ihnen nicht die nöthige Schärfe der Flächenbildung, im Reflexe sind die Fäden des Signals nicht zu sehen, oft sind die Reflexe verschwommen und bilden nur einen unregelmässigen Lichtfleck.

System tetragonal.

Wegen der Anwesenheit von Krystallen des Typus 1 wurde ein Lösungsversuch gemacht. Zum Versuche wurden kleine Prismen vom Typus 3 genommen und auf einem Uhrglase unter einem Mikroskop mit einer auf dem Ocular aufgestellten Camera lucida beobachtet, welche sehr genau die Contouren der Krystalle und ihre Veränderungen unter dem Einfluss des Lösungsmittels abzuzeichnen gestattete. Da die Krystalle in Alkohol beinahe unlöslich sind, in Ligroïn dagegen die Lösung zu rasch erfolgt, so wurde eine Mischung beider Flüssigkeiten, welche eine mittlere, langsame Lösungsfähigkeit hatte, genommen. Bei diesem Versuch war es leicht, eine gleiche Löslichkeit in den beiden entgegengesetzten Richtungen der Hauptaxe zu constatiren, weshalb auch kein Grund vorlag, eine hemimorphe Krystallbildung anzunehmen.

Die Messungen des Winkels ap gaben bei verschiedenen Krystallen Zahlen, welche zwischen 28° 39′ und 28° 57′ schwankten, was dadurch zu erklären ist, dass die Reflexe undeutlich sind, und daher auch die Einstellung des Instruments vor den Ablesungen nicht genügend genau sein kann. Indem wir von der mittleren Zahl 28° 50′ ausgehen und als Symbol einer von den Flächen a (111), für eine der Flächen p (110) annehmen, erhalten wir, nach dem Berechnungssysteme, welches in meiner vierten Studie über analytische Krystallographie (Bergjournal 1887, No. 4, in russischer Sprache) auseinandergesetzt ist, für die Projectivität der Flächen die Gleichung:

$$p_1' : p_2' : p_3' = p_1 : p_2 : 0{,}778\, p_3$$

und für die Projectivität der Kanten die Gleichung:

$$r_1' : r_2' : r_3' = r_1 : r_2 : 1{,}28\, r_3.$$

Folglich ist dem allgemein angenommenen Systeme das Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 1{,}28.$$

Die untersuchte Substanz ist durch das scharfe Auftreten eines Dimorphismus bemerkenswerth. Die in der Kälte erhaltenen Krystalle (durch freie Verdunstung einer Ligroïnlösung) waren von anderer Form, als die eben beschriebenen. Ihre Untersuchung war mit noch grösseren Schwierigkeiten

verbunden, da schon bei einer leichten Berührung mit schwach erwärmtem Wachs dieselben eine rasche Pseudomorphose erleiden, welche sich durch milchiges Aussehen und vollständige Trübung der Flächen scharf kennzeichnet. Aber auch ganz frische Krystalle haben grösstentheils schlecht ausgebildete Flächen und geben ungenaue und verschwommene Reflexe. Aus diesem Grunde musste man sich mit sehr annähernden Resultaten begnügen. Die beobachteten Grössen waren (Fig. 4):

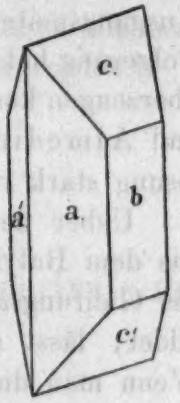


Fig. 4.

Winkel $c\,c'$ [1]) zwischen 59° und 60° 13′
Winkel $a\,a'$ [2]) „ 56° „ 56° 40′
System rhombisch.
Combinationen: c (011), a (110), b (010).

Das System wurde durch Beobachtungen der Krystalle unter dem Polarisationsmikroskop in parallelem Lichte, wobei sich eine völlige Verdunkelung einstellte, controlirt, d. h. völlige Verdunkelung tritt bei sich kreuzenden Nicols ein, wenn die verticale Combinationskante $a\,b$ (001) der Axe des Mikroskops parallel gestellt war."

Die Eigenschaft des untersuchten Kohlenwasserstoffs, mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol zu geben, bestimmt seine Structur als diejenige eines Dimethylacetylens: $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$. Der Umstand, dass er keine Metallderivate giebt, die engen Grenzen seiner Siedetemperatur (27°—28°) und die chemische Homogenität des aus ihm dargestellten dimorphen Tetrabromids sprechen für seine Reinheit.

Von den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_4H_6 konnte man den Kohlenwasserstoff von Lermontow-Almedingen[3]), erhalten aus Pseudobutylen, welches aus dem Jodür des secundären Butylalkohols entsteht, mit grosser Wahrscheinlichkeit für ein Dimethylacetylen ansehen, da Almedingen seine Fähigkeit, sich durch Einwirkung von Schwefelsäure in Hexamethylbenzol zu verwandeln, erwiesen hatte. Aber nachdem G. Wagner gezeigt hatte[4]), dass das

[1]) Winkel $(011)\wedge(01\bar{1})$.
[2]) Winkel $(110)\wedge(\bar{1}10)$.
[3]) Ber. 14, 2073. [4]) Das. 21, 1236.

Butylen aus dem Jodür des secundären Butylalkohols ein Gemisch von Pseudobutylen und Normal-Butylen sei, konnte man schon a priori sagen, dass auch das aus dieser Mischung erhaltene Crotonylen keine homogene Substanz sein könne, sondern ausser Dimethylacetylen auch Aethylacetylen enthalten müsse — letzteres als Produkt des im Butylen, welches als Ausgangsmaterial diente, enthaltenen normalen Butylens. Diese Folgerung hat sich auch in Wirklichkeit bestätigt, da ich mich überzeugen konnte, dass der Kohlenwasserstoff von Lermontow und Almedingen mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung stark reagirt und folglich Aethylacetylen enthält.

Ueber den Kohlenwasserstoff von Caventon[1]), erhalten aus dem Butylen, welches sich beim Durchleiten von Dämpfen des Gährungsamylalkohols durch ein glühendes Porcellanrohr bildet, lässt sich jetzt schwerlich etwas Bestimmtes sagen. Wenn man die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserwaffs (18° bis 24°) berücksichtigt, welche in der Mitte zwischen der Siedetemperatur des Aethylacetylens (18°, Bruylants, Ber. 8, 412) und des Dimethylacetylens (27°—28°) liegt, kann man denselben mit einiger Wahrscheinlichkeit als ein Gemisch der beiden genannten Kohlenwasserstoffe ansehen. Zu Gunsten dieser Auffassung spricht auch die Analogie der Bildungsreaction des Butylens von Caventon mit der Reaction von Chlorzink auf Isobutyl- und Isoamylalkohol.[2])

Der Kohlenwasserstoff von Bruylants, dargestellt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Chlorür des Methyläthylketons, enthält entschieden Aethylacetylen, da er Silber- und Kupferderivate bildet, aber seine Homogenität kann in Zweifel gezogen werden, da der Verfasser die Temperatur nicht angiebt, bei welcher seine Darstellung ausgeführt wurde. Wenn diese Temperatur 140° überstieg, so konnte ein Theil des entstehenden Kohlenwasserstoffes sich zu Dimethylacetylen isomerisirt haben, welches dem normalen Reactionsprodukt auf diese Weise beigemischt sein konnte.

Was alle übrigen bekannten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_4H_6 betrifft, so sind dieselben alle, mit

---

[1]) Ann. Chem. 127, 347.

[2]) Siehe nachfolgende Mittheilung.

Ausnahme des Erythrens von Henninger und des mit letzterem identischen Pyrrolylens von Ciamician und Magnanini, nicht isolirt worden und nur in Form ihrer Tetrabromide bekannt. Wenn man nun die Nähe des Schmelzpunktes dieser Tetrabromide mit demjenigen des Tetrabromids von Erythren berücksichtigt, kann man dieselben mit einiger Wahrscheinlichkeit als mit letzterem identisch ansehen. Auf diesen Umstand ist schon von A. Gorbow aufmerksam gemacht worden.[1])

Ueber geometrische Isomerie der Bromderivate des Pseudobutylens;

von

Al. Faworsky und **C. Debout.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Die vorhergehende Untersuchung war schon beendet, als in den Ann. d. Chem. Bd. 250, S. 224 die Arbeit von Wislicenus und Hölz über Bromderivate des Pseudobutylens erschien. Der theoretische Theil der Arbeit gehört Wislicenus und ist von ihm auf Grund der Hypothese über die räumliche Atomlagerung entwickelt. Die erhaltenen Resultate werden in der Arbeit, wie folgt, resumirt:

„1. Das Pseudobutylen vom Siedepunkt +1 bis +3 ist die plansymmetrische Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3-C-H \\ \| \\ CH_3-C-H. \end{matrix}$$

2. Es existiren zwei geometrisch-isomere Monobrompseudobutylene.

a) Durch Addition von Br_2 zum Pseudobutylen und Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht, in voller Uebereinstimmung mit der Theorie, das durch Alkali schwer veränder-

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 18, [2] 104.

liche Isobrompseudobutylen mit centrisch symmetrischer Stellung der Methylgruppen:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-H \\ \quad\quad\| \\ Br-C-CH_3 \end{array}$$

Siedepunkt 87° bis 88°.

b) Crotonylen $CH_3-C\equiv C-CH_3$ verbindet sich mit Bromwasserstoff zu Bromwasserstoff-Crotonylen, dem eigentlichen Monobrompseudobutylen:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-H \\ \quad\quad\| \\ CH_3-C-Br \end{array}$$

Siedepunkt 83° bis 84°, welches durch Alkalien beträchtlich leichter als voriges unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Crotonylen zurückverwandelt wird.

Beide geometrisch-isomeren Verbindungen liefern durch Aufnahme von Bromwasserstoff dasselbe Aethylmethylcarbondibromür $CH_3.CH_2.CBr_2.CH_3$ von 144° bis 145° Siedepunkt und verbinden sich mit zwei Atomen Brom zu dem gleichen $\beta\gamma_2$-Tribrombutan $CH_3.CHBr.CBr_2.CH_3$, welches zwischen 204° und 208° unter geringer Zersetzung siedet.

3. Das Crotonylendibromür $CH_3.CBr.CBr.CH_3$ ist ebenfalls in zwei geometrischen Isomeren vorhanden.

a) Aus Crotonylen und Brom entsteht das plansymmetrische Crotonylendibromür oder $\beta\gamma$-Dibrompseudobutylen:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-Br \\ \quad\quad\| \\ CH_3-C-Br \end{array}$$

von 146° bis 147° Siedepunkt.

b) Aus dem $\beta\gamma_2$-Tribrombutan dagegen wird durch Abspaltung von Bromwasserstoff, aus dem Crotonylentetrabromür durch Wegnahme von 2 Atomen Brom das centrisch symmetrische Isocrotonylendibromür oder Isodibrompseudobutylen:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-Br \\ \quad\quad\| \\ Br-C-CH_3 \end{array}$$

149° bis 150° Siedepunkt, gewonnen.

Beide verbinden sich mit Brom zu dem gleichen krystallinischen Crotonylentetrabromür $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$."

Die erhaltenen geometrischen Isomeren werden, bei naheliegenden Siedetemperaturen, durch verschiedene Zersetzungs-

geschwindigkeiten charakterisirt, die Brompseudobutylene bei der Einwirkung von Natriumäthylat, die Dibrompseudobutylene bei Einwirkung von Zinkstaub.

Die Angaben über die Zersetzungsgeschwindigkeiten könnte man als beweisend ansehen, wenn die Verfasser die Reinheit ihrer Präparate festgestellt hätten. Indessen enthält die Arbeit keine Beweise dafür, dass das Pseudobutylen, welches als Ausgangsmaterial diente und nach Nevolé's Reaction durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink gewonnen war, von dem dasselbe begleitenden Isobutylen vollkommen frei war. Obgleich Hölz für die von ihm dargestellten Bromüre Siedetemperaturgrenzen von 1°—2° giebt, so sind doch diese Grenzen für einige der Bromüre erst nach fractionirter Destillation erhalten worden, z. B. das Bromwasserstoff-Crotonylen mit dem Siedepunkte 83° — 84° war aus einer Fraction erhalten, welche bis 90° siedete; über die Siedetemperatur des Pseudobutylendibromids sagt er, dass weitaus der grösste Theil desselben bei 156° bis 157° siedete; folglich waren auch höher und niedriger siedende Fractionen da, und in solchem Falle wird die Homogenität der endlichen Fractionirungsprodukte zweifelhaft, da es schwer zuzulassen ist, dass bei Siedepunktsdifferenzen von 5° bis 10° eine vollständige Trennung zweier Substanzen durch fractionirte Destillation möglich sei. Zu alledem erwies es sich, dass das Crotonylen (Dimethylacetylen), welches Hölz in Händen hatte, andere Eigenschaften zeigte, als der von einem von uns in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Kohlenwasserstoff. Das Dimethylacetylen von Hölz siedete bei 17°—18° und gab ein sich „ziemlich leicht" zersetzendes Tetrabromid, während das oben beschriebene Dimethylacetylen bei 27°—28° siedet und ein erst bei 230° schmelzendes und sich zersetzendes Tetrabromid liefert. Die verhältnissmässig niedrige Siedetemperatur des Dimethylacetylens von Hölz und die leichte Zersetzbarkeit von dessen Tetrabromid könnte man durch eine Beimischung von niedriger siedendem Aethylacetylen erklären, und in diesem Falle muss man auch unbedingt zugeben, dass auch das Pseudobutylen, welches Hölz als Ausgangsmaterial diente, wenn auch ganz frei von Isobutylen, doch keine einheitliche Substanz war, sondern eine Beimischung von normalem Butylen, auf Kosten

dessen sich das Aethylacetylen bilden konnte, enthielt. Alles dies bewog uns, das Pseudobutylen, welches durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink entsteht, eingehender zu untersuchen.

Das Butylen stellten wir nach der Methode von Le Bel und Greene[1]) dar, wobei in den Manipulationen, wie sie von den Verfassern beschrieben worden, eine kleine Abänderung gemacht wurde, welche die Gleichmässigkeit der Reaction bedeutend förderte und die Ausbeute an Gasen erhöhte. Die Aenderung bestand darin, dass der Isobutylalkohol zum Chlorzink nicht tropfenweise zugegossen wurde, da er hierbei zum grössten Theil unzersetzt überdestillirt, sondern in einem dünnen ununterbrochenen Strahl durch eine Trichterröhre, deren unteres Ende unter der Oberfläche des geschmolzenen Chlorzinks mündete. Die Reaction wurde, wie auch bei Le Bel und Greene, in einer eisernen Flasche von der Art, wie sie zur Aufbewahrung von Quecksilber benutzt werden, vorgenommen; die Flasche wurde so stark geglüht, dass der schliessende Kork stark verkohlte. Unter diesen Bedingungen erzielt man leicht eine gleichmässige und reichliche Gasentwicklung. Die flüssigen Reactionsprodukte wurden im Kühlrohre condensirt und in einer Vorlage aufgefangen, die gasförmigen Produkte wurden weiter durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet und im Gasometer gesammelt.

Zur Abscheidung des Isobutylens wurde das erhaltene Gasgemisch in Limonadenflaschen, welche mit 5 Gew.-Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielten und mit einer Mischung von Schnee und Kochsalz gekühlt wurden, condensirt. Wenn die Schichte der condensirten Kohlenwasserstoffe etwa $^1/_4$ des Volums der Schwefelsäure erreichte, so wurden die Flaschen verkorkt und bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, als die Kohlenwasserstoffschichte sich noch verminderte und endlich ein constantes Volumen annahm. Die Auflösung dauert unter beständigem Schütteln 2—3 Stunden; in der Mitte der Operation ist eine Erwärmung der Flaschen bemerkbar. Der unlösliche Theil der Kohlenwasserstoffe, gewöhnlich etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volums, wurde in ein Gasometer über-

[1]) Bull. soc. 29, 306.

geführt und darauf mit Brom behandelt. Das gewonnene Butylenbromid, mit Chlorcalcium und alsdann mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete zwischen 152° und 162°. Das vollkommen trockne Bromid siedet ohne Zersetzung; die geringste Spur Feuchtigkeit bedingt im Anfange der Destillation reichliche Bromwasserstoffentwicklung.

Die Analyse gab folgenden Bromgehalt.

0,5933 Grm. Substanz gaben 1,0336 Grm. AgBr, entsprechend 0,4398 Grm. Br = 74,12%; die Formel $C_4H_8Br_2$ verlangt 74,07% Br.

Die weiten Siedetemperaturgrenzen unseres Dibromides machten es wahrscheinlich, dass wir es mit keiner homogenen Substanz zu thun hatten, wobei die höhere Siedegrenze, 162°, auf die Anwesenheit des Bromürs, welches dem normalen Butylen entspricht und nach Wurtz bei 166° siedet, hindeutete. Zu demselben Schlusse führen auch die Angaben von Le Bel und Greene, deren Dibromid von 145° bis 160° siedete. Die weitere Untersuchung bestätigte auch sogleich diese Voraussetzung.

Das Butylendibromid wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade mit einer 20procentigen alkoholischen Kalilösung bearbeitet. Während der Reaction wurde die Ausscheidung eines Gases beobachtet, welches den charakteristischen, den Acetylenkohlenwasserstoffen eigenen Geruch hatte und in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen Niederschlag gab. Angesichts der Zusammensetzung des Bromides konnte dieses Gas nur Aethylacetylen sein, und seine Gegenwart konnte nur durch die Annahme erklärt werden, dass unser Butylendibromid das Dibromid des normalen Butylens enthalte.

Die Nichthomogenität des Pseudobutylens, welches durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink gewonnen wird, konnte auf diese Weise für bewiesen, und das Ziel der Untersuchung für erreicht angesehen werden. Dessenungeachtet hielten wir es nicht für überflüssig, das der Mischung der Dibromide entsprechende Crotonylen darzustellen und seine Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Das aus der alkoholischen Kalilauge abgeschiedene, mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Monobrombutylen siedete zwischen 77° und 94°. Die verhältniss-

mässig niedrige Anfangstemperatur der Destillation ist auf Grund des oben Gesagten leicht durch eine Beimischung von Kohlenwasserstoff zu erklären. Auf dasselbe deuten auch die Zahlen hin, welche bei der Brombestimmung erhalten wurden. Das Bromür wurde in zwei Fractionen getheilt, von 77° bis 85° und von 85° bis 94°, und sogar für die letztere Fraction gab die Analyse für Brom niedrigere Zahlen, als es die Formel C_4H_7Br verlangt.

Fraction 85°–94°.

0,9468 Grm. Substanz gaben 1,2363 Grm. AgBr, entsprechend 0,5474 Grm. Br. = 57,82%. Berechnet für die Formel C_4H_7Br, Br = 59,26%.

Die Fraction 85°–94° wurde in zwei weitere Fractionen, von 85° bis 88° und von 88° bis 94°, getheilt und in beiden der Bromgehalt bestimmt.

Fraction 85°–88°.

0,7234 Grm. Substanz gaben 0,9776 Grm. AgBr, entsprechend 0,40538 Grm. Br = 56,05%.

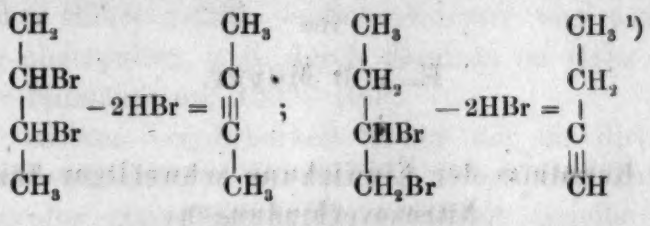
Fraction 88°–94°.

0,7158 Grm. Substanz gaben 0,9992 Grm. AgBr, entsprechend 0,4252 Grm. Br = 59,42%. Berechnet für die Formel C_4H_7Br 59,26% Br.

Zur Darstellung der Crotonylene wurde das Brombutylen nach Lermontow[1]) mit Natriumalkoholat behandelt; das Natriumäthylat war durch Lösen von metallischem Natrium in Alkohol, unter Erwärmen, bis zur Sättigung, bereitet. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, vom Alkohol durch Waschen mit Wasser befreit und mit Chlorcalcium getrocknet, wurde mit Le Bel's Dephlegmator der Destillation unterworfen. Um Ueberhitzung zu vermeiden, war der Dephlegmator mit einem Bade, mit Schneewasser gefüllt, umgeben. Vor Anfang der Destillation zeigte das Thermometer im Dephlegmator 6°; die Destillation begann bei 19° und endigte bei 29°. Die weiten Siedetemperaturgrenzen des Kohlenwasserstoffs und seine Eigenschaft, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zu reagiren und mit Schwefelsäure (5 Thle. Säure und 1 Thl. Wasser) Hexamethylbenzol zu geben, charakterisiren ihn als ein Gemisch von Aethylacetylen und Dimethylacetylen, welche sich auf Kosten von Pseudobutylen und normalem Butylen gebildet hatten; aus den beiden letzteren Kohlenwasser-

[1]) Ber. 14, 2673.

stoffen besteht folglich das Produkt, welches durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink gewonnen und für Pseudobutylen gehalten wird.



Mit weingeistigem Aetzkali auf 170° erhitzt, gab die Kohlenwasserstoffmischung reines Dimethylacetylen, welches bei 28°—29° siedete, mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung keinen Niederschlag gab und mit überschüssigem Brom das charakteristische in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene und bei 230° schmelzende Tetrabromid bildete.

Auf diese Weise zeigen die Ergebnisse unserer Untersuchung, dass Wislicenus und Hölz, von einer Mischung von Butylenen ausgehend, in allen Fällen keine geometrischen Isomeren, sondern gewöhnliche Mischungen in ihren Händen hatten.

Die Eigenschaften der Monobrombutylene, welche von dem zweiten Mitarbeiter von Wislicenus, Pückert[2]), durch Zersetzung der Alkalisalze der Dibromangelica- und Dibromtiglinsäure dargestellt wurden, haben wir in dieser Arbeit unberührt gelassen, hoffen aber in nächster Zeit zu dieser Frage zurückzukehren.

---

[1]) Auf die Möglichkeit, zur Structurbestimmung der Aethylenkohlenwasserstoffe die Eigenschaften der aus denselben erhaltenen Acetylenkohlenwasserstoffe zu benutzen, hat zuerst Eltekow hingewiesen (in seiner Dissertation: Materialien zur Frage über Molekularumwandlungen, S. 27, in russischer Sprache).

[2]) Ann. Chem 250, 240.

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium

von

E. von Meyer.

1. Zur Kenntniss der Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosoverbindungen;

von

Max Schmidt.

Zu den im Folgenden vorläufig mitgetheilten Untersuchungen gab die Beobachtung Raschig's, dass sich Hydroxylamin, die einfachste Isonitrosoverbindung, mit schwefliger Säure zu Amidosulfonsäure condensire, die erste Anregung.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Acetoxim, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$>CNOH, in wässeriger Lösung wurde glatt, unter Bildung von Aceton, Amidosulfonsäure erhalten.

Bessere Resultate hatte der Versuch mit Oximen, welche durch Säuren nicht so leicht wie das Acetoxim zerlegt werden. Zunächst sind die Naphtochinonoxime (Nitrosonaphtole) dieser Reaction unterworfen worden.

α-Nitroso-β-naphtol, sowie β-Nitroso-α-naphtol, verhalten sich insofern gleichartig, als beide damit Amidosulfonsäuren liefern, während eine solche bis jetzt aus dem α-Nitroso-α'-naphtol durch analoge Einwirkung nicht erhalten worden ist.

Beide Sulfonsäuren entstehen schon durch Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure auf die alkoholische Lösung der betreffenden Nitrosonaphtole, besser und in grösserer Ausbeute durch Auflösung der letzteren in Natriumbisulfit und Zersetzen desselben mit Salzsäure.

Die Amidonaphtolsulfonsäure aus dem α-Nitroso-β-naphtol krystallisirt in anfangs farblosen, allmählich blassroth werdenden Nädelchen. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, löslich z. B. in Natriumacetat und in heisser Natriumbisulfitlösung, woraus sie beim Erkalten wieder ausfällt; die letztere Lösung fluorescirt schön hellblau. — Die Sulfonsäure

ist leicht oxydabel, besonders in feuchtem Zustand, ihre Lösungen in Alkalien werden an der Luft rasch gelb, später tiefbraun; aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch sie metallisches Silber gefällt. — Schwefelsäure wird aus ihr nur schwierig abgespalten, z. B. durch Erhitzen im Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 150°—160°.

Der leichten Oxydirbarkeit halber war die directe Krystallwasserbestimmung sehr erschwert; nach der Analyse der im Exsiccator getrockneten Säure enthält dieselbe $^1/_2$ Mol. Wasser.

Die Amidonaphtolsulfosäure aus dem β-Nitroso-α-naphtol krystallisirt in stern- und garbenförmig gruppirten Nadeln; sie zeigt im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die vorhergehende Säure; ihr Krystallwassergehalt entspricht nach den Analysen $1^1/_2$ Mol.

Beide Säuren wurden mit der aus dem sog. Eikonogen durch Salzsäure abgeschiedenen Amidonaphtolsulfonsäure verglichen und ihre Verschiedenheit von derselben durch mehrere Reactionen festgestellt, deren Details, wie überhaupt die der ganzen Untersuchung, in einer späteren Mittheilung dargelegt werden sollen.

Die Versuche sollen noch auf andere Oxime, zunächst auf das Nitrosophenol und Nitrosoresorcin ausgedehnt werden.

Leipzig, Juli 1890.

2. Ueber Abkömmlinge des Salols;

von

W. Knebel.

Aus einer seit längerer Zeit begonnenen Untersuchung über Derivate des salicylsauren Phenyläthers (Salols) theile ich vorläufig die Ergebnisse der Nitrirung desselben unter verschiedenen Bedingungen mit. Die Wirkung der Salpetersäure erstreckt sich in erster Linie auf Wasserstoffatome des Oxyphenyls: $C_6H_4(OH)$. —

Mononitrosalol, $C_6H_3(NO_2)OHCOOC_6H_5$, entsteht, wenn man einer erwärmten Lösung von Salol in Eisessig tropfenweise HNO_3 zufügt; bessere Ausbeute erzielt man durch Zutropfen von starker Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) zu trocknem Salol.

In Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich; seideglänzende Nadeln vom Schmelp. 150°. Durch Verseifen gewinnt man daraus (α-)m-Nitrosalicylsäure (222°) und Phenol. — Mit conc. Ammoniak erhitzt, löst es sich und scheidet beim Neutralisiren Nitrosalicylsäureamid $C_6H_3(NO_2)OHCONH_2$ aus.

Dinitrosalol: $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOC_6H_5$, entsteht, wenn man auf eine Lösung von Salol in Eisessig auf dem Wasserbade HNO_3 von spec. Gew. 1,52 längere Zeit einwirken lässt, oder wenn man zu erhitzter HNO_3 vom spec. Gew. 1,4 direct Salol giebt; sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich. Krystall. Nadeln vom Schmelzp. 183°. Durch Verseifen entsteht daraus neben Phenol Dinitrosalicylsäure (Schmp. 172°).

Trinitrosalol: $(C_6H_2(NO_2)_2OHCOOC_6H_4(NO_2)$, entsteht, wenn man zu HNO_3 vom spec. Gew. 1,52 Salol giebt. — In Alkohol leicht löslich; silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 100°.

Leipzig, im Juli 1890.

3. Ueber ein Produkt der Condensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd;

von

J. T. Carrick.

Aehnlich wie Claisen u. A. Condensationen von Säuren oder deren Aethern mit Aldehyden ausgeführt haben, stellte ich, auf Veranlassung von Prof. v. Meyer, den Versuch mit Benzaldehyd und Cyanessigäther an, in der Absicht, α-Cyanzimmtsäureäther zu gewinnen:

$$C_6H_5COH + CH_2CN \cdot COOC_2H_5 = H_2O + C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CN \cdot COOC_2H_5.$$

Eine Condensation beider Agentien vollzieht sich schon bei Gegenwart minimaler Mengen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Ueberlässt man eine solche, welche nur 0,02 Grm. Na (als Aethylat) auf je 5 Grm. Benzaldehyd und Cyanessigäther enthält, sich selbst, so scheiden nach einiger Zeit prachtvolle Krystalle ab, welche die erwartete Elementarzusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_2$ haben.

Im ersten Stadium dieser Reaction bildet sich ein Oel, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, welches aber allmählich von selbst, sofort durch Destillation in obigen krystallinischen Körper übergeht. Letzterer entsteht auch durch Erhitzen eines Gemisches von Benzaldehyd und Cyanessigäther mit Essigsäureanhydrid.

Das Verhalten des Condensationsproduktes spricht nicht für die erwartete Constitution. Als Derivat des Zimmtsäureäthers sollte es Wasserstoff, Brom addiren; doch zeigt es sich dagegen beständig, wird auch von concentrirter Schwefelsäure, sowie Salpetersäure nur schwierig angegriffen. Mit starker Salzsäure auf 150° erhitzt, giebt dasselbe CO_2 und Benzaldehyd ab.

Wässriges Alkali verändert schon in der Kälte den Körper unter Abspaltung von Benzaldehyd. Beim Kochen mit Kalilauge erfolgt diese Zersetzung schnell, nach einiger Zeit tritt Ammoniak auf; Malonsäure, deren Entstehung erwartet war, konnte nicht nachgewiesen werden.

Alkoholisches Methylamin liefert als Hauptprodukt ein Methylimid: $(C_{20}H_{12}N_2O_2)_2NCH_3$; alkoholisches Ammoniak scheint sich analog zu verhalten. — In wässrigem Ammoniak löst sich das ölige, sowie feste Condensationsprodukt theilweise; Säuren scheiden aus der Lösung eine stickstoffhaltige Säure ab. Die nähere Untersuchung dieser verspricht Aufschluss zu geben über die Constitution der Condensationsprodukte. — Versuche darüber sind im Gange; ich hoffe bald darüber ausführlich berichten zu können.

Leipzig, im Juli 1890.

Die Constitution des Benzochinons;

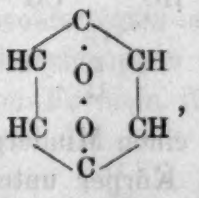
von

J. U. Nef.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Clark Universität, Worcester, Mass., U. S. A.)

Die bis jetzt über das Chinon bekannten Thatsachen geben noch keinen endgültigen Beweis für die Constitution dieses Körpers; keine giebt einen Entscheid, welche von den drei für die Substanz aufgestellten Formeln die richtige ist.

Zu Gunsten der zuerst von Graebe[1]) angegebenen Hyperoxyd-Formel des Chinons,

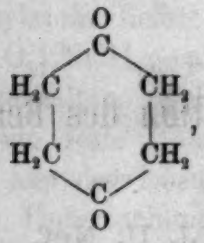


spricht die Thatsache, dass dasselbe bei der Reduction blos zwei und nicht vier Wasserstoffatome aufnimmt; d. h. dass sich Hydrochinon bildet; auch dass bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die Sauerstoffatome durch je ein einwerthiges Chloratom ersetzt werden, und zwar unter Bildung von p-Dichlorbenzol. Für die erwähnte Formel sprechen ferner auch einige andere Eigenschaften. Das Chinon ist eine gelbe, stark riechende Substanz und reagirt als ein kräftiges Oxydationsmittel, so vermag es z. B., Salzsäure und Bromwasserstoffsäure[2]) zu zersetzen, indem es Wasserstoff aufnimmt, und Chlor, resp. Brom in Freiheit setzt; es verhält sich also in dieser Beziehung wie Wasserstoffsuperoxyd und seine organischen Derivate, Acetyl- und Benzoylhyperoxyd. Einen schroffen Gegensatz hierzu bilden die Eigenschaften des p-Diketohexamethylens,

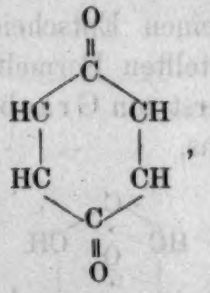
---

[1]) Ann. Chem. **146**, 3.

[2]) Sarauw, Ann. Chem. **209**, 93; Levy u. Schultz, das. **210**, 133.

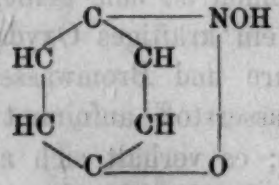


welches auf Grund der Untersuchung von v. Baeyer und Noyes[1]) zweifellos als ein p-Diketon betrachtet werden muss. Diese Substanz ist farblos, reagirt mit Blausäure und Phenylhydrazin und besitzt keine oxydirenden Eigenschaften; wollte man das Chinon ebenfalls als ein Diketon auffassen,

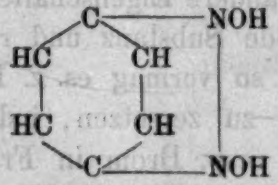


welches sich blos durch einen Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen von obigem Körper unterscheidet, so lässt sich nur schwierig eine Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften geben.

Zu Gunsten der Keton-Formel des Chinons spricht die Thatsache, dass es mit Hydroxylamin nach Goldschmidt[2]) ein Monoxim, nach Nietzki und Kehrmann[3]) ein Dioxim bildet. Da man aber die Oxime nach folgendem Schema



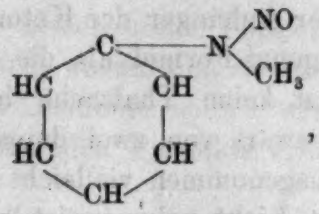
Chinonmonoxim



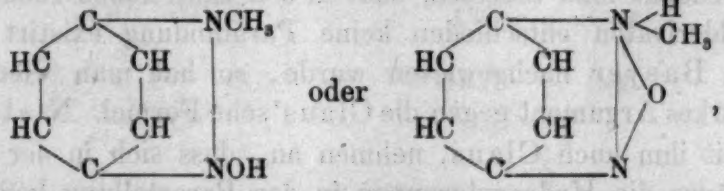
Chinondioxim

ebenso gut von der Hyperoxyd-Formel ableiten kann, so liefert diese Reaction keinen einwurfsfreien Entscheid; es betrachten ja manche Chemiker die von O. Fischer und E. Hepp beobachtete Umlagerung von Methylanilin-nitrosamin,

[1]) Ber. 22, 2168. [2]) Das. 17, 213. [3]) Das. 20, 614.



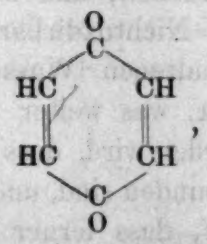
durch alkoholische Salzsäure in p-Nitrosomethylanilin,



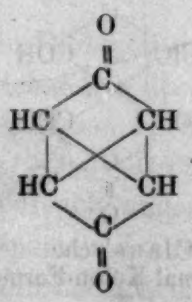
als Beweis dafür, dass eine Bindung zwischen zwei in der Parastellung befindlichen Stickstoffatomen existiren kann.

Die Unbeständigkeit der Chinoncarbonsäuren[1]), sowie auch die leichte Eliminirkarkeit[2]) der Halogenatome in halogensubstituirten Chinonen spricht ebenfalls für die Keton-Formel, denn in wirklichen Benzolderivaten sind im Kern substituirte Halogenatome und Carboxylgruppen äusserst beständig.

Es sind zwei Keton-Formeln für das Chinon aufgestellt worden; die erste,



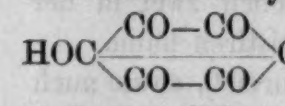
rührt von Fittig und Siepermann[3]) her, welche zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome annehmen. Später entschied sich Claus[4]) für die Existenz von zwei Parabindungen, und gab das folgende Schema,



[1]) Ann. Chem. 237, 17.
[2]) Ber. 20, 2027.
[3]) Ann. Chem. 180, 23.
[4]) Dies. Journ. [2] 37, 461.

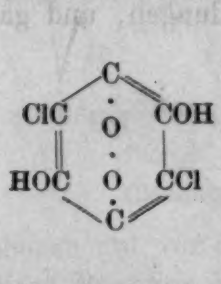
Die Mehrzahl der Anhänger der Keton-Formel wird wohl die Claus'sche Diagonal-Formel als die wahrscheinliche annehmen, da bis jetzt keine Thatsache bekannt ist, welche irgend wie auf Gegenwart von zwei doppelten Bindungen im Chinon hindeutet; ausgenommen vielleicht den Umstand, dass Thymochinon sich im Licht polymerisirt.[1])

Bedenkt man indessen, dass in den zahlreichen reducirten Benzolderivaten entschieden keine Parabindung existirt, wie dies v. Baeyer nachgewiesen wurde, so hat man wiederum ein starkes Argument gegen die Claus'sche Formel. Nietzki[2]), und mit ihm auch Claus, nehmen an, dass sich in der Rhodizonsäure die Hydroxylgruppen in der Parastellung befinden,

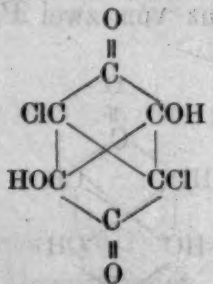


und müsste dieselbe dann eine Parabindung enthalten. Dies ist aber durch Nietzki's Versuche nicht bewiesen und wird durch die weiter unten mitzutheilenden Untersuchungen sehr unwahrscheinlich gemacht.

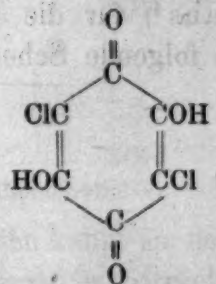
Um die Frage nach der Constitution des Chinons endgültig zu entscheiden, schien das Studium der Anilsäuren ganz besonders viel zu versprechen, und zwar handelt es sich um die Oxydirbarkeit oder Nichtoxdirbarkeit der beiden in den erwähnten Säuren enthaltenen Wasserstoffatome. Zunächst muss ich vorausschicken, was weiter unten durch experimentelle Beweise belegt werden wird, dass die beiden Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden sind, und nicht, wie ich früher[3]) annahm, an Kohlenstoff, dass ferner eine Tautomerie ausgeschlossen ist. Chloranilsäure ist also p-Dichlordioxychinon, und wir haben die Auswahl zwischen den folgenden drei Formeln:



Hyperoxyd-Formel



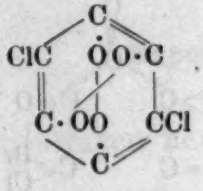
Claus'sche Diagonal-Keton-Formel



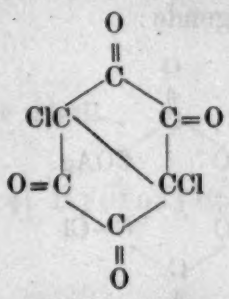
Fittig'sche Keton-Formel

[1]) Liebermann, Ber. 10, 2177; Liebermann u. Ilinski, das. 18, 3193.
[2]) Ber. 18, 1842 u. a. O. [3]) Am. Chem. J. 11, 171.

Wäre eine der beiden ersten Formeln die richtige, so ist kein Grund vorhanden, warum sich die Wasserstoffatome nicht unter Bildung eines Dichinons sollten wegoxydiren lassen. Es würden dann die folgenden Produkte erhalten werden:

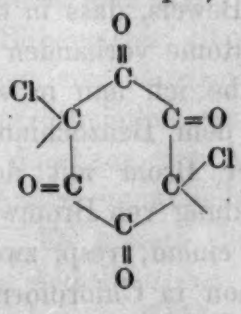


p-Dichlordichinon
Hyperoxyd-Formel



p-Dichlordichinon
Claus'sche Formel

von denen das letztere Dichlor-rhodizonsäure darstellen würde. Eine solche Oxydation ist aber, wie meine vielen in dieser Richtung angestellten Versuche ergeben haben, auf keine Weise zu erreichen, was entschieden für die Fittig'sche Formel spricht, denn wenn wir uns in dieser Formel die beiden Wasserstoffatome fortdenken, so entsteht ein Körper, der ebenso wenig existenzfähig ist wie das Radical Methyl, da die beiden, an den gechlorten Kohlenstoffatomen freiwerdenden Valenzen sich nicht sättigen können. Der Körper,



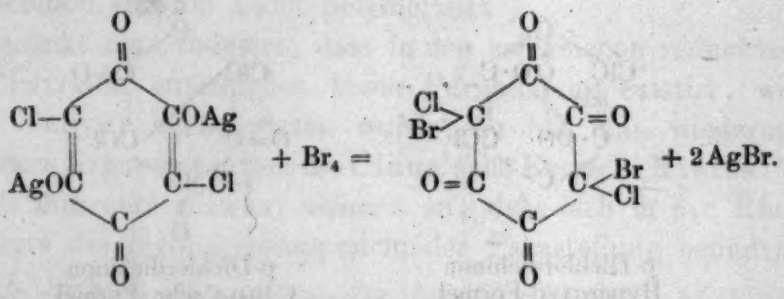
ist nicht denkbar.

Wenn überhaupt ein Dichinon entstehen könnte, so müsste ein solches sich durch Behandeln des Silbersalzes der Chloranilsäure mit Brom erhalten lassen nach der folgenden Gleichung:

$$C_6Cl_2O_4Ag_2 + Br_2 = C_6Cl_2O_4 + 2AgBr.$$

Ich habe diesen Versuch angestellt, und trocknes chloranilsaures Silber mit einem und zwei Molekülen Brom behandelt, aber immer ausnahmslos als einziges Produkt einen Körper erhalten, der sich als Dichlordibromtetraketohexamethylen erwies. Selbst wenn weniger als ein Molekül Brom angewendet

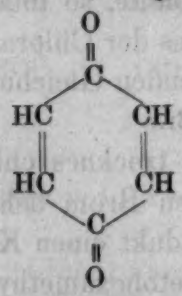
wurde, bestand das Produkt aus obiger Substanz, gemengt mit unverändertem chloranilsaurem Silber. Diese Reaction spricht erstens klar für die Fittig'sche Formel, zweitens für die Nichtexistenz einer Parabindung; der Mechanismus derselben ist der folgende:



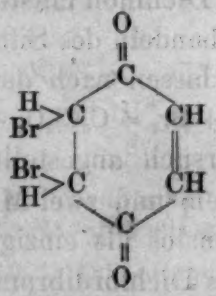
Der Hydroxylsauerstoff der Chloranilsäure kann also nur in Ketonsauerstoff verwandelt werden, wenn die an den beiden gechlorten Kohlenstoffatomen freiwerdenden Valenzen in entsprechender Weise gesättigt werden können; gegenseitig können sie sich nicht aufheben, d. h. es tritt keine Parabindung ein; noch weniger können diese beiden Kohlenstoffatome als dreiwerthig auftreten.

Das Verhalten der Anilsäuren spricht also entschieden für die Fittig'sche Formel des Chinons, doch fehlt noch der directe experimentelle Beweis, dass in demselben zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sind.

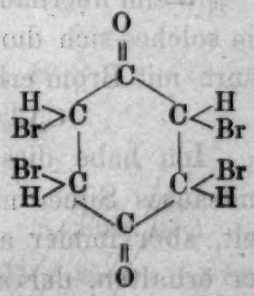
Diesen Beweis habe ich nun in schönster Weise liefern können und zwar bei dem Benzochinon selbst; es absorbirt nämlich dieser Körper Brom mit derselben Energie, wie Aethylen, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch einfaches Hinzufügen von einem, resp. zwei Molekülen Brom zu einer Lösung von Chinon in Chloroform erhält man Chinondibromid, resp. Chinontetrabromid,



Chinon



Chinondibromid

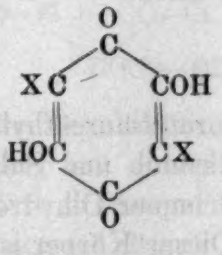


Chinontetrabromid.

Der Beweis für die Constitution dieser beiden Additionsprodukte ist unzweifelhaft erbracht worden; es ergiebt sich daraus die richtige Formulirung des Chinons so unzweideutig, dass ich einen Zweifel an der Fittig'schen Formel für nicht mehr zulässig halte.

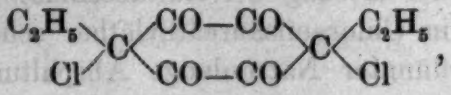
Experimenteller Theil.

Die Anilsäuren besitzen zwei Hydroxylgruppen,



In meiner ersten Mittheilung[1]) über die Anilsäuren habe ich viele erfolglose Versuche beschrieben, um Alkyl-, resp. Säureäther der Nitranilsäure darzustellen; ich wollte Anhaltspunkte gewinnen, um einen Schluss ziehen zu können auf die Stellung der Wasserstoffatome.

Solche Aether erhält man aber leicht aus der Chloranilsäure vermittelst des Silbersalzes; Stenhouse[2]) fand nämlich, dass beim Stehenlassen von chloranilsaurem Silber mit Jodäthyl sich Chloranilsäureäthyläther, vom Schmelzp. 105°, bildet. Dieser Aether, der durchaus das Verhalten und Aussehen eines Chinons hat, besitzt unzweifelhaft die Alkylgruppen an Sauerstoff gebunden. Es konnte dies nachgewiesen werden durch das Verhalten desselben bei der Reduction. Wären nämlich die Alkylgruppen an Kohlenstoff,

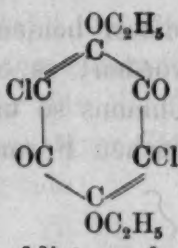
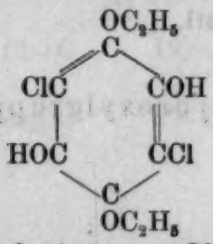


gebunden, so müsste der Körper bei der Reduction wenigstens vier Wasserstoffatome aufnehmen, sind dagegen dieselben an

---

[1]) Am. Chem. J. 11, 17.

[2]) Chem. Soc. 23, 4 u. Ann. Chem., Supp. 8, 14.

Sauerstoff,  gebunden, so können blos zwei Wasserstoffatome addirt werden, indem sich Hydrochloranilsäureäthyläther,  , bildet.

Reducirt man Chloranilsäureäthyläther in heisser alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit schwefliger Säure, so entsteht immer Dihydrochloranilsäureäthyläther vom Schmelzp. 152°. Dieser Körper ist inzwischen von Kehrmann[1]) beschrieben worden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

0,2128 Grm. Substanz gaben 0,3485 Grm. CO_2 u. 0,0908 Grm. H_2O.

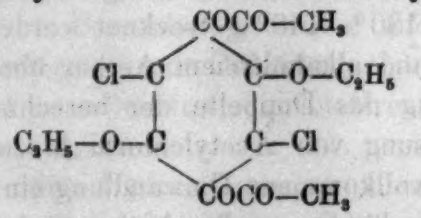
	Ber. für $C_6\begin{cases}(OH)_2\\(OC_2H_5)_2\\Cl_2\end{cases}$:	Gefunden:
C	44,94	44,67 %
H	4,49	4,74 „

Betreffs der Eigenschaften u. s. w. verweise ich auf die Angaben von Kehrmann[1]), welche ich in jeder Beziehung bestätigen kann. Hinzuzufügen über das Verhalten ist die Thatsache, dass der Aether nicht weiter reducirt werden kann, auch nicht durch sechsstündiges Digeriren mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade, sowie dass die Substanz ohne Veränderung in alkalischer Lösung bei Luftabschluss gekocht werden kann, während im Chloranilsäureäthyläther schon beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge Abspaltung der Aethyl-

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 373. Ich möchte mir bei dieser Gelegenheit die Bemerkung erlauben, dass Kehrmann in seinen letzten Abhandlungen (dies. Journ. [2] **39**, 318; **40**, 365) Versuche beschreibt, deren Ausführung ich mit vollem Rechte mir reservirt hatte (Ber. **20**, 2027; Am. Chem. J. **11**, 17). Namentlich gilt dies von seinen Arbeiten über die Ersetzbarkeit der Chloratome im Chloranil.

gruppen stattfindet Die Aether von Oxychinonen sind also bedeutend unbeständiger, als diejenigen der Phenole, wie auch bei carboxylirten und halogenirten Chinonen die substituirten Gruppen bei weitem reactionsfähiger sind, als bei echten Benzolderivaten.

Diacetylhydrochloranilsäureäthyläther,



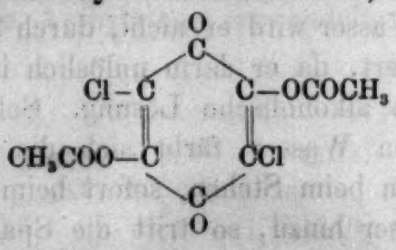
Erhitzt man Hydrochloranilsäureäthyläther (Schmelzp. 152°) etwa 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, so wird er glatt in das Diacetylderivat übergeführt, welches, da es in kochendem Alkohol nur schwer löslich ist, leicht durch zweimaliges Umkrystallisiren in Form von farblosen, vierseitigen Prismen, vom Schmelzp. 172°, rein erhalten wurde.

0,2198 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,3826 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O.

Ber. für $C_6\langle^{(OCOCH_3)_2}_{(OC_2H_5)_2}_{Cl_2}$:		Gefunden:
C	47,87	47,48 %
H	4,56	4,60 „

Die Substanz ist unzersetzt flüchtig und wird in alkoholischer Lösung durch Alkalien sofort in Hydrochloranilsäureäthyläther zurückverwandelt.

Diacetylchloranilsäure,



Der directe Nachweis, dass die Anilsäuren zwei Hydroxylgruppen besitzen, ist bis jetzt noch nicht durch die Darstellung eines Acetylderivates erbracht worden. Der Grund dafür liegt

einfach darin, dass die Acetylderivate von Oxychinonen noch viel unbeständiger sind, als die der Phenole. Auf folgende Weise gelingt es, das Diacetylderivat der Chloranilsäure zu erhalten:

Chloranilsaures Silber, welches immer durch Hinzufügen einer kalten Lösung des reinen Natriumsalzes zu einer Lösung von dem $1^1/_2$ fachen der berechneten Menge Silbernitrat dargestellt, und darauf bei 130°—140° getrocknet worden war, wurde mit wenig wasser- und alkoholfreiem Aether übergossen und dazu unter Abkühlung das Doppelte der berechneten Menge einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid hinzugesetzt. Es tritt fast momentan vollkommene Umwandlung ein; um das Produkt rein zu erhalten, lässt man den Aether und das überschüssige Acetylchlorid über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten, bringt den Rückstand auf Thonteller, und extrahirt dann zwei bis dreimal mit heissem reinen Aether.

Nach theilweisem Abdestilliren des Aethers krystallisirt beim Erkalten die Diacetylchloranilsäure in gelben Nadeln aus; die ersten Ausscheidungen sind sofort rein, die späteren krystallisirt man aus wasserfreiem Benzol um, woraus die Substanz beim Erkalten sich grösstentheils in Nadeln ausscheidet.

0,2952 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,4399 Grm. CO_2 und 0,0618 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_6{<}^{O_2}_{Cl_2}(OCOCH_3)_2$:	Gefunden:
C	40,95	40,64 %
H	2,05	2,36 „ .

Der Körper ist unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 182,5°. Durch kaltes Wasser wird er nicht, durch kochendes nur sehr langsam verändert, da er darin unlöslich ist. Anders verhält sich aber seine alkoholische Lösung. Selbst bei Gegenwart von Spuren von Wasser färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung, langsam beim Stehen, sofort beim Erwärmen violett; setzt man Wasser hinzu, so tritt die Spaltung in Chloranilsäure und in Essigsäure sofort ein. Zum Umkrystallisiren können also Lösungsmittel, die Wasser enthalten oder anziehen, nicht benutzt werden.

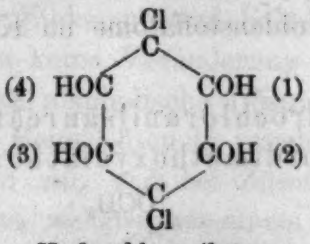
Durch die obigen Thatsachen, nämlich:

1. dass der Chloranilsäureäthyläther bei der Reduction nur zwei Wasserstoffatome aufnimmt,

2. dass diese Substanz schon durch verdünnte Natronlauge in der Kälte verseift wird,

3. dass ein Acetylderivat erhalten werden kann, wird bewiesen, dass in den Aethern der Chloranilsäure die substituirenden Gruppen an Sauerstoff gebunden sind, und ist der Schluss auf eine entsprechende Constitution der Salze und der Säure selbst wohl gerechtfertigt; die letztere besitzt also zwei Hydroxylgruppen.

In diesen beiden Hydroxylgruppen lassen sich nun die Wasserstoffatome auffallender Weise nicht weg oxydiren, und das brachte mich zunächst auf den Gedanken, ob die beiden Hydroxylgruppen-Paare in der Hydrochloranilsäure nicht vielleicht eine verschiedene Rolle spielen; mit anderen Worten: ob es gleichgültig ist, welche Paare, 1,3 oder 2,4,

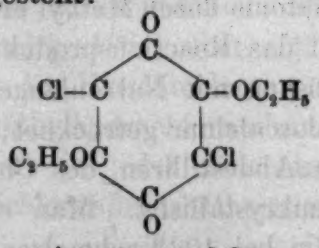


Hydrochloranilsäure

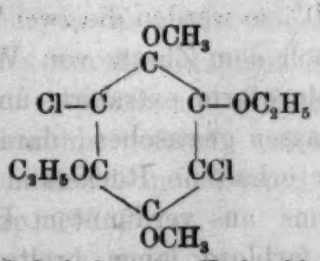
bei der Oxydation in Chinonsauerstoff verwandelt werden.

Um dies zu entscheiden, habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

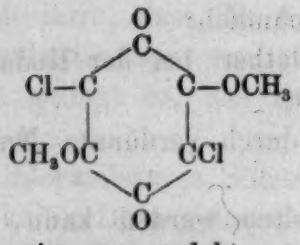
Chloranilsäureäthyläther wurde zunächst reducirt, und das so erhaltene Hydrochinon in den Methyläther übergeführt. Anderseits habe ich Hydrochloranilsäuremethyläther dargestellt und diesen in den Aethyläther verwandelt; es wurden also dargestellt:



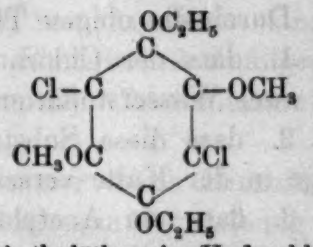
Ausgangsprodukt
Chloranilsäureäthyläther.



Methyläther des Hydrochloranilsäureäthyläthers.



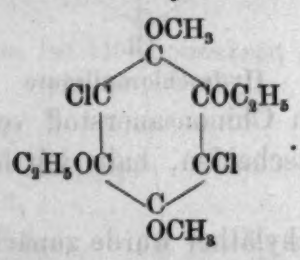
Ausgangsprodukt
Chloranilsäuremethyläther.



Aethyläther des Hydrochloranilsäuremethyläthers.

Die beiden erhaltenen Produkte müssten, wenn eine Verschiedenheit irgend welcher Art zwischen den Hydroxylgruppen-Paaren existirte, verschieden sein; sie wurden aber als durchaus identisch befunden, bei der Oxydation mit Salpetersäure gaben sie beide ein Gemisch von gleichen Theilen Chloranilsäureäthyl- und methyläther, und ich ziehe daraus den Schluss, dass der Grund für die Nichtoxydirbarkeit der beiden letzten Wasserstoffatome der Hydrochloranilsäure nicht in irgend einer Verschiedenheit der p-Sauerstoff-Paare, sondern in den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome im Kern zu suchen ist.

Dimethylhydrochloranilsäureäthyläther oder p-Dichlordimethoxydiäthoxybenzol,



Erhitzt man einen Tag lang eine alkoholische Lösung von Hydrochloranilsäureäthyläther dem mit $1^1/_2$ fachen der berechneten Menge Aetzkali und Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100°, so werden die zwei Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt. Nach dem Zusatz von Wasser wird das Reactionsprodukt mit Chloroform extrahirt, und diese Lösung mit Natronlauge und Wasser gewaschen, darauf mit Chlorcalcium getrocknet, und der erhaltene Rückstand nach dem Abdestilliren des Chloroforms aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Man erhält so farblose, lange, breite Nadeln, die bei 103° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind.

Die Ausbeute beträgt 1,5 Grm. aus 2 Grm. Ausgangsprodukt.

1. 0,2286 Grm. Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4070 Grm. CO_2 und 0,1130 Grm. H_2O.

2. 0,2109 Grm. Substanz (desgl.) gaben 0,3742 Grm. CO_2 und 0,1104 Grm. H_2O.

0,1336 Grm. Substanz (desgl.) gaben 0,1304 Grm. AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_6\begin{cases}(OCH_3)_2\\(OC_2H_5)_2\\Cl_2\end{cases}$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,81	48,55	48,39 %
H	5,40	5,51	5,89 „
Cl	24,07	24,15	—

Der Körper wird sehr leicht von organischen Lösungsmitteln aufgenommen. Eine alkoholische Lösung desselben kann ohne Veränderung mit Natronlauge gekocht werden; auch Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Salzsäure oder Natriumamalgam, verursachen keine Veränderung des Körpers, selbst wenn man eine heisse alkoholische Lösung desselben längere Zeit damit digerirt. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure tritt sofort Oxydation ein, und bei Zusatz von Wasser fällt ein gelbes Produkt aus, welches aus einem Gemisch von Chloranilsäuremethyl- und äthyläther besteht. Durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Holzgeist oder Alkohol gelingt es, dieselben zu trennen, da der Methyläther schwerer löslich ist. Die Produkte waren in jeder Beziehung identisch mit denen aus chloranilsaurem Silber und Jodäthyl, resp. Jodmethyl erhaltenen. Chloranilsäuremethyläther, Schmelzp. 142°, ist kürzlich von Kehrmann[1]) beschrieben worden.

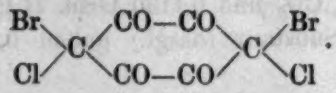
Ferner wurde Chloranilsäuremethyläther (aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl dargestellt) in das Hydrochinon[2]) (Schmelzp. 196°) übergeführt, und dies durch eintägiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° mit Aetzkali und Jodäthyl in Diäthylhydrochloranilsäuremethyläther übergeführt, welcher sich als in jeder Beziehung identisch erwies mit Dimethylhydrochloranilsäureäthyläther (Schmelzp. 103°).

---

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 370. [2]) Das. 40, 374.

Hexamethylenderivate aus den Anilsäuren.

Dibromdichlortetraketohexamethylen,



Wie schon in der Einleitung bemerkt, habe ich viele Versuche angestellt, um die beiden Wasserstoffatome in der Chloranilsäure fort zu oxydiren, um so zu einem Dichinon zu gelangen. In allen Fällen wurde jedoch durch Oxydationsmittel der Körper entweder unverändert gelassen oder vollständig zerstört, und ich versuchte daher, aus den Salzen das Metall durch Brom herauszunehmen, um so meinen Zweck zu erreichen.

Am besten geeignet für diesen Zweck ist natürlich das Silbersalz; dasselbe wurde in vollkommen trocknem Zustand in reinem wasserfreiem Schwefelkohlenstoff suspendirt, und langsam unter kräftigem Umschütteln eine verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Die Einwirkung findet momentan statt, und ist dieselbe erst beendet, nachdem man zwei Moleküle Brom zugefügt hat, was schon darauf hindeutet, dass Brom in das Reactionsprodukt aufgenommen wird. Auf das wasserfreie Natriumsalz wirkt Brom ähnlich ein, doch geht die Umwandlung viel langsamer vor sich und ist erst nach 24 Stunden beendet. Nun wurde das Bromsilber abfiltrirt, und das Schwefelkohlenstoffiltrat eingeengt, bis eben Krystalle anfingen sich am Rande des Kolbens auszuscheiden. Beim Abkühlen krystallisiren in grosser Menge blassgelbe, flache Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff rein waren.

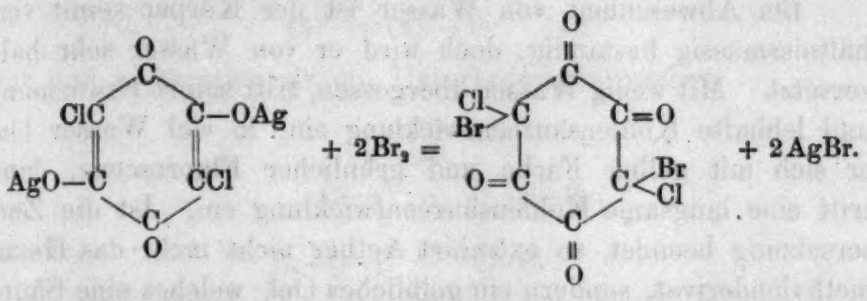
2. 0,3020 Grm. Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2165 Grm. CO_2 und 0,0131 Grm. H_2O.

2. 0,3116 Grm. Substanz (desgl.) gaben 0,2220 Grm. CO_2 und 0,0081 Grm. H_2O.

0,2095 Grm. Substanz (desgl.) gaben 0,3760 Grm. AgCl, AgBr, berechnet 0,3784 Grm.

	Berechnet für $C_6Br_2Cl_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	19,62	19,53	19,43 %
H	0,00	0,48	0,29 „
Cl, Br	62,91	62,54	—

Es ist also Dibromdichlortetraketohexamethylen entstanden nach der folgenden Reaction:



In kleinen Portionen rasch im Reagensglas erhitzt, schmilzt der Körper scharf und sublimirt darauf unzersetzt in flachen Nadeln oder Würfeln. Beim langsamen Erhitzen im Capillarrohr erweicht der Körper bei 110° und beginnt sich zu zersetzen; bei 160° schmilzt er unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung.

Aus Schwefelkohlenstoff, worin er sich mit gelber Farbe und deutlicher schwach grüner Fluorescenz löst, krystallisirt der Körper in langen, flachen, blassgelben Nadeln, in sechsseitigen Tafeln oder in würfelähnlichen Gestalten. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch, verlieren deshalb sofort an der Luft ihren Glanz, so dass eine goniometrische Messung unmöglich ist. Auch aus heissem wasser- und alkoholfreiem Aether krystallisirt die Substanz sehr schön, aber sie scheint allmählich (in 24 Stunden) den Aether unter Halogenwasserstoffentwicklung zu zersetzen.

Eine Schwefelkohlenstofflösung des Tetraketoderivates wird bei längerem Erhitzen mit molekularem Silber auf 100° im Einschmelzrohr gar nicht, und nur sehr wenig bei 2stündigem Erhitzen auf 150° verändert.

Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Phenylhydrazin entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus Eisessig in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden kann. Es ist derselbe aber kein Hydrazon, sondern ein lockeres Additionsprodukt (verschiedene Analysen gaben keine Zahlen, aus denen sich eine Formel hätte aufstellen lassen), welches sofort durch Wasser unter Freiwerden von Phenylhydrazin gespalten wird. Ebenso wenig war mit o-Toluylendiamin ein Chinoxalinderivat zu erhalten,

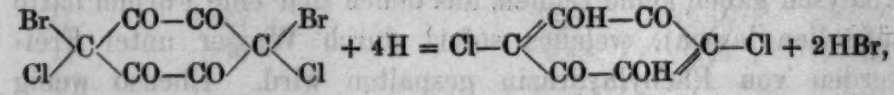
obwohl eine dunkelbraune, schmutzige Fällung in ätherischer Lösung durch dieses Reagens hervorgerufen wird.

Bei Abwesenheit von Wasser ist der Körper somit verhältnissmässig beständig, doch wird er von Wasser sehr bald zersetzt. Mit wenig Wasser übergossen, tritt sofort Erwärmung und lebhafte Kohlensäureentwicklung ein; in viel Wasser löst er sich mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, dann tritt eine langsame Kohlensäureentwicklung ein. Ist die Zersetzung beendet, so extrahirt Aether nicht mehr das Hexamethylenderivat, sondern ein gelbliches Oel, welches eine Säure ist, und ein schön krystallisirtes Ammoniumsalz bildet. Derselbe Körper entsteht direct aus chloranilsauren Salzen (Natrium- oder Kaliumsalze), wenn man eine verdünnte wässrige Lösung derselben mit zwei Molekülen Bromwasser versetzt. Das Hexamethylenderivat, welches als Zwischenprodukt entsteht, ist also auf diese Weise überhaupt nicht zu isoliren. Diese Reaction, bei welcher der Hexamethylenring gespalten wird, und sich Pentamethylenderivate bilden, wird weiter unten erklärt werden. Es wurden hier die entstandenen Pentamethylenderivate, von welchen möglicherweise zwei verschiedene entstanden waren, nicht weiter untersucht.

Dichlordibromtetraketohexametylen ist sehr leicht in Chloranilsäure überzuführen, und zwar durch Reduction mittelst schwefliger Säure; am besten trägt man die feste Substanz in kleinen Portionen in überschüssige wässrige schweflige Säure ein; es scheidet sich dann sofort reine Chloranilsäure aus. Die Reaction verläuft nie quantitativ, da eine theilweise Umwandlung in das Pentamethylenderivat nicht zu vermeiden ist. Aus 1 Grm. Substanz entsteht im günstigsten Falle 0,2 Grm. krystallwasserhaltige Chloranilsäure. Eine Halogenbestimmung ergab, dass nicht die geringste Spur von Bromanilsäure vorhanden war.

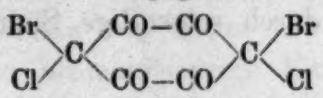
0,1136 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,1550 Grm. AgCl, berechn. 0,1560 Grm.; daraus wurden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom 0,1159 Grm. Silber erhalten, anstatt 0,1166 Grm. Silber (für AgCl berechnet).

Die Reduction ist in folgender Weise zu erklären:

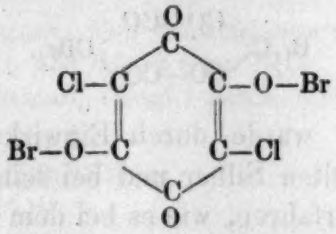


wobei die Bromatome vorzugsweise abgespalten werden.

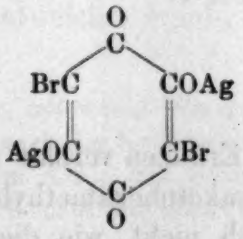
Dass die Substanz die angegebene Constitution



hat und nicht etwa als ein Unterbromigsäureäther,

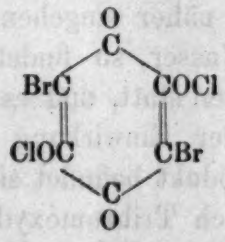


betrachtet werden muss, geht schon aus der verhältnissmässig grossen Beständigkeit bei Abwesenheit von Wasser hervor, auch müsste ein solcher Aether mit Wasser Chloranilsäure geben. Einen weiteren Beweis habe ich dadurch geliefert, dass ich denselben Körper durch Einwirkung von Chlor auf bromanilsaures Silber



erhielt.

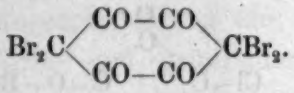
Es hätte in diesem Falle, wenn der Körper kein Hexamethylenderivat wäre, ein Aether der unterchlorigen Säure,



entstehen müssen. Da die beiden Produkte jedoch sich als identisch erwiesen, so ist damit ein neuer Beweis für die angegebene Constitution gewonnen. Eine eigenthümliche Beobachtung ist die, dass der in Rede stehende Körper bei der Reduction nur Chloranilsäure giebt; es müssen also die Chloratome fester gebunden sein als die Bromatome. Für diese Erklärung spricht auch die Thatsache, dass das Tetrachlor-

tetraketohexamethylen, dargestellt aus chloranilsaurem Silber mit Chlor, nicht durch schweflige Säure zu Chloranilsäure reducirt wird.

Tetrabromtetraketohexamethylen,



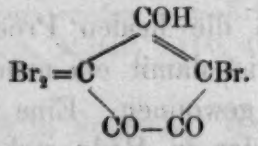
Dieser Körper wurde durch Einwirkung von Brom auf bromanilsaures erhalten Silber und bei seiner Darstellung und Reinigung ebenso verfahren, wie es bei dem oben beschriebenen Dibromdichlorderivat angegeben wurde. Er krystallisirt in blassgelben flachen Nadeln, deren Analyse folgendes ergab:

0,2467 Grm. Substanz, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0,1430 Grm. CO_2 und 0,0105 Grm. H_2O.

0,1636 Grm. Substanz, (desgl.) gaben 0,2678 Grm. AgBr nach Carius.

	Ber. für $C_6Br_4O_4$:	Gefunden:
C	15,79	15,81 %
H	—	0,47 „
Br	70,18	69,54 „.

Beim langsamen Erhitzen verhält sich die Substanz genau wie Dibromdichlortetraketohexamethylen; bei schnellem Erhitzen kann sie jedoch nicht, wie diese, unzersetzt sublimirt werden. Schweflige Säure führt das Produkt natürlich in Bromanilsäure über; auf das Verhalten des Körpers gegen Wasser muss ich noch näher eingehen. Uebergiesst man ihn nämlich mit wenig Wasser, so findet eine heftige Reaction unter starkem Aufbrausen statt, und es entwickelt sich Kohlensäure genau wie bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Carbonate. Als Endprodukt befindet sich in der wässrigen Lösung eine Säure, nämlich Tribromoxydiketopentamethylen,



Um dieselbe zu gewinnen, wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether extrahirt; das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Produkt wurde

dann nach den Angaben von Hantzsch[1]) (der dasselbe bei Einwirkung einer Lösung von Brom in Kalilauge auf eine wässrige Lösung von bromanilsaurem Kalium erhalten hat), durch Ueberführung in das Ammoniumsalz gereinigt und dann vollkommen analysirt.

0,2966 Grm. Substanz, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0,1853 Grm. CO_2 und 0,0152 Grm. H_2O.

0,1168 Grm. Substanz, (desgl.) gaben 0,1886 Grm. AgBr, nach Carius.

	Ber. für $C_5Br_3O_3H$:	Gefunden:
C	17,19	17,02 %
H	0,29	0,57 „
Br	68,76	68,70 „.

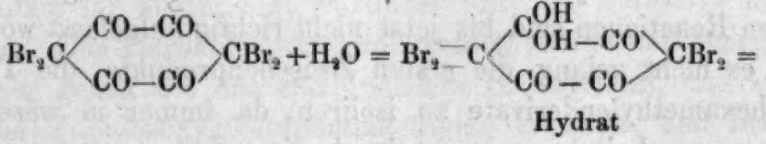
Da die Substanz eine einbasische Säure ist, so ist sie wohl als Tribromoxydiketopentamethylen zu betrachten und nicht als Tribromtriketopentamethylen wie Hantzsch annimmt.

Ein Versuch, die Menge der Kohlensäure, die bei der Entstehung des Körpers entweicht, ergab, dass ein Molekül abgespalten wird.

1,6728 Grm. Substanz, mit wenig Wasser in einem Kölbchen übergossen, gaben beim Verdrängen der Kohlensäure durch Luft 0,1460 Grm. CO_2, berechnet 0,1614 Grm. CO_2. Ein geringer Verlust an CO_2 war vorhanden, da der Versuch nicht mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurde.

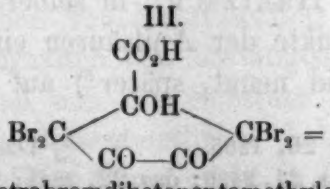
Die Reaction findet statt nach den Gleichungen:

I. II.



Hydrat

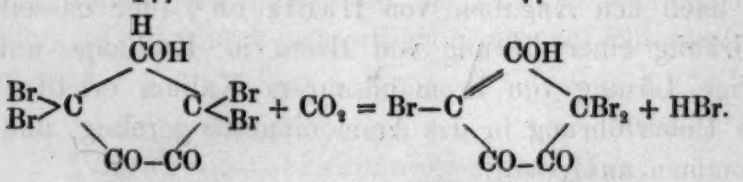
III.



Tetrabromdiketopentamethylen-oxycarbonsäure, welche spontan CO_2 und HBr verliert.

[1]) Ber. 21, 2440.

IV. V.



Tribromoxydiketo-
pentamethylen.

Die Erklärung des Mechanismus der Reaction, wie hier gegeben, stützt sich auf Zincke's[1]) Versuche beim β-Naphtochinon, wo durch Alkalien die Umwandlung der Orthodiketongruppe in Oxycarbonsäure stattfindet, und ist dieselbe auch hier sehr wohl gerechtfertigt, bloss sind hier die Zwischenprodukte nicht existenzfähig.

Auffallend ist die Thatsache, dass die Umwandlung fast momentan durch reines Wasser verursacht wird. Es beweist dies besser, als irgend eine bis jetzt bekannte Thatsache, die starke Spannung, die im Hexamethylenring vorhanden ist, und die grosse Neigung, in den beständigen Pentamethylenring überzugehen, und erhält dadurch die „Spannungstheorie" v. Baeyer's[2]) einen neuen sehr überzeugenden experimentellen Beweis. Tribromoxydiketopentamethylen entsteht auch glatt, wenn man eine wässerige Lösung von bromanilsaurem Natrium oder Kalium mit zwei Molekülen Bromwasser versetzt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Anilsäuren, sowie ihre Salze[3]), durch verschiedene Oxydationsmittel, namentlich durch Halogene bei Gegenwart von Wasser in Fettkörper, resp. Pentamethylenderivate übergehen. Die Vorgänge bei diesen Reactionen sind bis jetzt nicht richtig aufgefasst worden, weil es nicht gelang, die ersten Zwischenprodukte, die Tetraketohexamethylenderivate zu isoliren, da immer in wässriger Lösung gearbeitet wurde, wodurch sie sofort zersetzt werden.

So beschreibt Hantzsch[4]) in seiner ersten Abhandlung über Spaltungsprodukte der Anilsäuren einen Körper, den er Bromanilsäurebromid nennt, später[5]) auf Grund meiner Mit-

---

[1]) Ber. 19, 2500; 20, 1265. [2]) Das. 18, 2277.

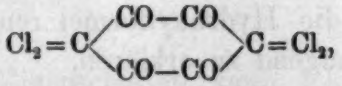
[3]) Hantzsch, Ber. 21, 2439; das. 22, 2841; Hantzsch u. Zeckendorff, Ber. 20, 1308. Levy u. Tedlieka, Ann. Chem. 240, 66. Nef, Am. Chem. J. 11, 17.

[4]) Ber. 21, 2439. [5]) Das 22, 2845.

theilung im American chemical Journal 11, 26, als Tetrabromtetraketohexamethylen auffasst.

Nach seinem Verfahren kann aber genannter Chemiker das obige Derivat nicht erhalten haben, denn es wird, wie ich gezeigt habe, fast momentan durch Wasser zersetzt, und besitzt ganz andere Eigenschaften als die, welche Hantzsch von seinem Körper angiebt. Ich habe die Versuche wiederholt, und denke mir, dass das als Bromanilsäurebromid beschriebene Produkt Nichts anders war als Tribromoxydiketopentametylen, welchem zuerst etwa eine gleiche Menge Bromanilsäure beigemengt und nach der Reinigung immer noch in Spuren vorhanden war. Der Schmelzpunkt (184°—186°), sowie die Analyse (Brom gefunden = 69,0 Proc.; berechnet = 68,8 Proc.) stimmt genügend auf das Pentamethylenderivat, welches in reinem Zustande bei 191° schmilzt.

Bei der Behandlung von in Schwefelkohlenstoff suspendirtem chloranilsauren Silber mit trocknem Chlor, bis etwa $^3/_4$ des Silbersalzes umgewandelt war, wurde nach dem Einengen der filtrirten Schwefelkohlenstofflösung das Tetrachlortetraketohexamethylen,



in centimeterlangen, blassgelben Nadeln erhalten.

Die Substanz ist unzersetzt flüchtig und sublimirt in flachen Nadeln; sie ist aber so hygroskopisch, dass sie in kurzer Zeit an der Luft zerfliesst; auch beim Aufbewahren im Exsiccator zersetzt sie sich langsam. Ich hielt eine Analyse derselben für überflüssig, jedenfalls wäre sie schwierig auszuführen. Das Tetrachlortetraketohexamethylen verhält sich gegen Wasser genau wie das entsprechende Bromderivat, und wurde daraus Trichloroxydiketopentamethylen erhalten, und betreffs seiner Eigenschaften, sowie derjenigen des Ammoniumsalzes, kann ich die Angaben von Hantzsch[1]), der diese Substanz auf andere Weise erhalten hat, bestätigen. Wie schon angedeutet, unterscheidet sich die Substanz von Dibromdichlor- und Tetrabromtetraketohexamethylen dadurch, dass sie beim Eintragen in schweflige Säure nicht in Chloranilsäure übergeht; es beruht dies auf dem Umstande, dass die Chloratome

[1]) Ber. 21, 2435.

fester an Kohlenstoff gebunden sind, und ist deshalb auch die Entstehung von reiner Chloranilsäure aus dem Dibromdichlortetraketoderivat nicht mehr auffallend. Es gelingt aber die Ueberführung in Hydrochloranilsäure auch hier, wenn man stärkere Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, anwendet.

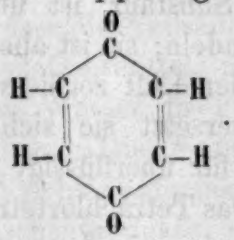
Aus der Formulirung bezüglich der Entstehung der Pentamethylenderivate (s. S. 179) geht hervor, dass die Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welche als Zwischenprodukt (III) höchst wahrscheinlich entstehen müsste, nicht existenzfähig ist.

Nun beschreibt aber Hantzsch[1]) diesen Körper als ein ganz besonders beständiges Produkt, und ich vermuthe deshalb, dass den Substanzen, welche dieser Chemiker bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Chloranilsäure erhalten hat, eine andere Constitution als die angegebene zukommt.

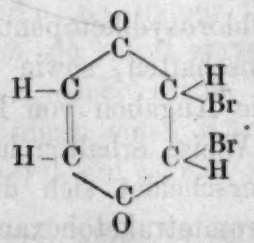
Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass durch meine Untersuchung auch die Annahme einer Tautomerie in der Anilsäurereihe widerlegt ist. Die Versuche beweisen, dass das Metall keineswegs in den anilsauren Salzen an Kohlenstoff gebunden ist, und die Hydroxylformel reicht vollständig aus, alle Reactionen genügend zu erklären.

Das Benzochinon enthält zwei doppelt gebundene

Kohlenstoffatompaare,



Chinondibromid,



Löst man Chinon in trockenem Chloroform und setzt eine 5procentige Lösung von Brom in Chloroform hinzu, so wird

[1]) Ber. 22, 2846.

momentan alles Brom, ohne die geringste Spur von Bromwasserstoffentwicklung absorbirt. Nachdem ein Molekül Brom hinzugesetzt worden ist, lässt man die gelbe Lösung freiwillig verdunsten, und erhält einen specifisch schweren, in flachen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher nach dem Pulverisiren und Waschen mit wenig Alkohol sofort rein erhalten wird und den Schmelzp. 86° zeigt. Zur Reinigung kann man ihn auch in Chloroform lösen und mit Petroleumäther (Siedep. 40°—50°) ausfällen.

Dieser Körper ist schon längst (seit 1881) bekannt, aber von Sarauw[1]), seinem Entdecker, wegen des eigenthümlichen Verhaltens als ein isomeres Dibromhydrochinon aufgefasst worden, als $C_6H_3Br\begin{matrix}OBr\\OH\end{matrix}$, oder $C_6H_3BrO_2 + HBr$.

Ich führe hier nochmals die Analyse von Sarauw an:

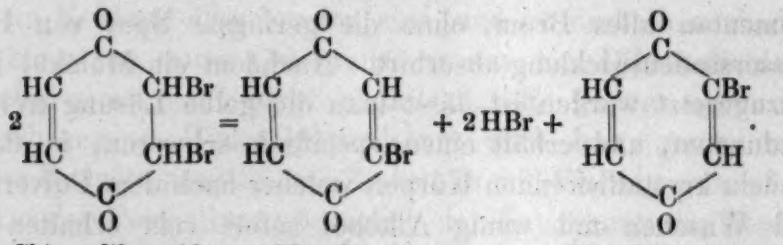
	Ber. für $C_6H_4O_2$, Br_2:	Gefunden:
C	26,86	26,89 %
H	1,41	1,66 „
Br	59,70	60,03 „.

Betreffs der Eigenschaften kann ich die Angaben von Sarauw bestätigen, nur besitzt die schwefelgelbe Substanz selbst einen deutlichen grünen Schimmer, wie ja auch die Lösungen grünlich-gelb gefärbt sind. Ferner hat das Dibromid einen schwachen chinonartigen Geruch.

Ueber das Verhalten ist Folgendes hinzuzufügen: Die Substanz löst sich leicht in der Kälte ohne Veränderung in rauchender Salpetersäure, und fällt, selbst nach einigem Kochen, auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, beim Kochen aber wird langsam und quantitativ 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten, und beim Erkalten der Lösung krystallisirt reines Monobromchinon[2]) (Schmelzp. 56°) aus. Dieselbe Reaction tritt überhaupt beim Erhitzen der Substanz in Lösung ein, wie bei einer alkoholischen und essigsauren Lösung derselben noch constatirt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. 209, 111. [2]) Das. S. 106.

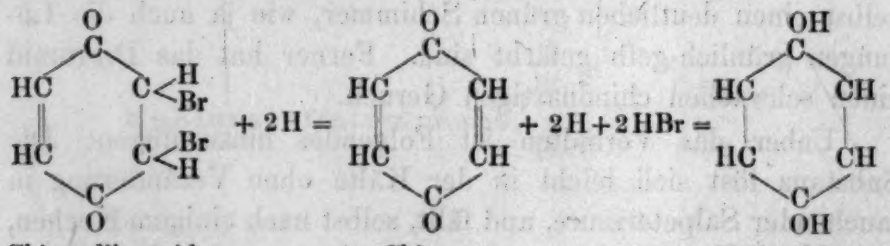


Chinondibromid. Monobrom-chinon. Monobromchinon.

Auch beim Erhitzen der Substanz, schon wenig über ihren Schmelzpunkt, entweicht Bromwasserstoff, bei niederer Temperatur und vorsichtigem Erhitzen unter Bildung von Monobromchinon, während bei höherer Temperatur viel p-Dibromhydrochinon[1]) (Schmelzp. 186°) entsteht. Es oxydirt also das entstandene Monobromchinon den Bromwasserstoff unter Bildung von Monobromhydrochinon welches dann sofort durch das freiwerdende Brom in p-Dibromhydrochinon übergeführt wird (s. Sarauw, Ann. Chem. 209, 108).

Alle diese Reactionen scheinen dafür zu sprechen, dass ein Bromatom im Chinondibromid fester sitzt als das andere. Dies ist aber nicht der Fall.

Löst man Chinondibromid in Eisessig und setzt in der Kälte Zinkstaub hinzu und erwärmt gelinde, so entsteht vollkommen glatt reines Hydrochinon (Schmelzp. 169°).



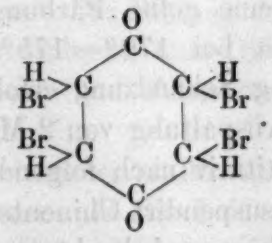
Chinondibromid. Chinon. Hydrochinon.

Es werden also die zwei in den Orthostellung addirten Bromatome weggenommen, und die doppelte Bindung wieder hergestellt, genau wie es v. Baeyer[2]) in seinen Orthodibrom-Additionsprodukten der hydrirten Terephtalsäuren fand.

Mit Natronlauge übergossen, löst sich das Chinondibromid unter starker Braunfärbung und Wärmeentwicklung auf, bei

[1]) Sarauw, Ann. Chem. 209, 109. [2]) Das. 245, 103; 250, 261.

Zusatz von Säuren fällt eine braune, flockige Substanz aus. Sehr auffallend ist die oben erwähnte Beständigkeit gegen concentrirte Salpetersäure, was ja auch bei den Chinonen selbst bemerkenswerth ist.

Chinontetrabromid, 

Setzt man zu einer Chloroformlösung von Chinon zwei Moleküle einer 5 procent. Lösung von Brom in Chloroform, oder zu einer Chloroformlösung des Chinondibromids ein Molekül Brom, so tritt zuerst sofort, gegen Ende langsam Entfärbung ein, und es scheidet sich in grosser Menge ein farbloses Produkt in sehr schweren Blättchen aus. Ist in der Bromlösung etwas Bromwasserstoff vorhanden, so tritt fast sofort Entfärbung und Ausscheidung ein. Bei Abwesenheit von Bromwasserstoff muss man einige Stunden warten, bis die Reaction völlig beendet ist, aber schon nach etwa 20 Minuten krystallisirt Chinontetrabromid in farblosen, sehr schweren, glänzenden Schuppen aus, welche nach wiederholtem Waschen mit kaltem Chloroform sofort rein sind.

Es wird bei der Darstellung zuerst nicht die geringste Spur von Bromwasserstoff entwickelt, nur gegen Ende bemerkt man geringe Mengen. Die Ausbeute an Tetrabromid beträgt aus 3 Grm. Chinon etwa 4,5 bis 5 Grm., anstatt der berechneten 11,9 Grm. Während also die Darstellung von Chinondibromid vollkommen quantitativ verläuft, treten hier Nebenreactionen ein. Die Analyse der mit Chloroform wiederholt gewaschenen Substanz ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum:

0,4976 Grm. Substanz gaben 0,3058 Grm. CO_2 und 0,0486 Grm. H_2O.
0,2008 Grm. Substanz gaben 0,3498 Grm. AgBr nach Carius.

	Ber. für $C_6H_4O_2Br_4$:	Gefunden:
C	16,82	16,76 %
H	0,93	1,08 „
Br	74,77	74,11 „.

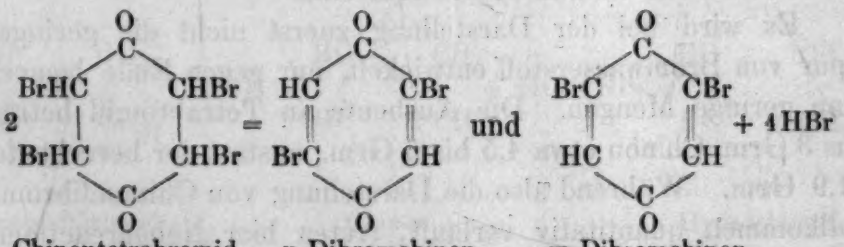
Die Substanz ist geruchlos in der Kälte in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich; beim Erwärmen in Lösung tritt Zersetzung ein, indem sich Bromwasserstoff abspaltet. Auch die feste Substanz wird in derselben Weise beim Erwärmen zerlegt; versucht man den Schmelzpunkt zu bestimmen, so tritt bei 110° eine gelbe Färbung ein, die immer intensiver wird, bis endlich bei 170°—175° unter starker Bromwasserstoffentwicklung Schmelzung erfolgt.

Die Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff erreicht man quantitativ nach folgender Methode:

Man suspendirt Chinontetrabromid in Alkohol, setzt etwas Wasser hinzu und kocht; unter Gelbfärbung geht allmählich Alles in Lösung und bei Zusatz von Wasser fällt darauf ein gelbes Produkt aus, welches aus einem Gemisch von etwa gleichen Theilen Meta- und Para-Dibromchinon besteht. Die Trennung dieser Isomeren gelang sehr leicht, da das p-Dibromchinon in Aether viel schwerer löslich ist als der Metakörper. So wurde das Paraderivat[1]) vom Schmelzp. 188° erhalten, welches zur weiteren Identificirung in das entsprechende Hydrochinon[2]) (Schmelzp. 187°) übergeführt wurde.

Das erhaltene Metadibromchinon (Schmelzp. 122°) wurde als identisch mit Levy und Schultz's[3]) aus Tribromphenol erhaltenen Dibromchinon erkannt.

Die Reaction findet also nach der folgenden Gleichung statt:



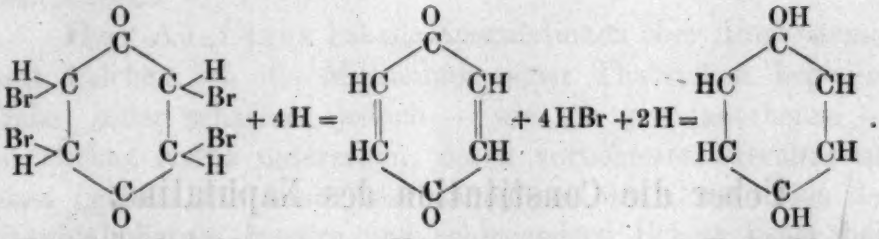
Chinontetrabromid. p-Dibromchinon. m-Dibromchinon.

Genau wie das Dibromid hat also das Chinontetrabromid grosse Neigung, Bromwasserstoff abzuspalten, sogar beim Aufbewahren der festen Substanz, im geschlossenen Gefäss entwickelt sie Bromwasserstoff, schnell beim directen Erhitzen. Man muss aber sehr vorsichtig (nicht höher als etwa 120°) erhitzen, sonst wirken die entstandenen Dibromchinone auf

[1]) Ann. Chem. 209, 113. [2]) Das. S. 109. [3]) Das. 210, 159.

die Bromwasserstoffsäure ein unter Bildung von Tri- und Tetrabromhydrochinon. Erhitzt man z. B. Chinontetrabromid zum Schmelzen, so entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, und zugleich sieht man eine geringe Menge Brom frei werden. Der Rückstand besteht nun grösstentheils aus Tribrom-, nebst wenig Tetrabromhydrochinon. Die Bildung dieser Körper erklärt sich einfach, wenn man bedenkt, dass Dibromchinon durch Bromwasserstoff[1]) in Tribrom- und Tetrabromhydrochinon übergeführt wird.

Diese Thatsachen scheinen wieder dafür zu sprechen, dass zwei Bromatome fester sitzen als die beiden anderen. Dies ist aber nur scheinbar so. Behandelt man Chinontetrabromid mit Zinkstaub und Eisessig, indem man zuletzt schwach erwärmt, so entsteht ganz glatt reines Hydrochinon, Schmelzp. 169°, nach der Gleichung:



Chinontetrabromid. Chinon. Hydrochinon.

Es werden also auch hier, wie beim Dibromid, die in der Orthostellung addirten Bromatompaare einfach weggenommen, und die doppelte Bindung wieder hergestellt.

Durch Natronlauge wird das Chinontetrabromid unter starker Wärmeentwicklung und Braunfärbung zersetzt. Ebenso ähnelt das Tetrabromid dem Chinondibromid bezüglich seines Verhaltens gegen rauchende Salpetersäure, worin es sich in der Kälte gar nicht, in der Hitze etwas löst; aus der heissen Lösung krystallisirt es in Form von farblosen Blättchen unverändert wieder aus.

Durch die mitgetheilten Thatsachen wird zweifellos bewiesen, dass Chinon zwei und vier Atome Brom addirt, unter Bildung von Additionsprodukten, die ein auffallendes, aber nun ganz verständliches Verhalten zeigen. Das Chinon ist gelb,

[1]) Sarauw, Ann. Chem. 209, 117.

das Chinondibromid blassgelb mit einem grünlichen Stich, das Chinontetrabromid, welches ja auch nichts als ein Tetrabrom-p-diketohexamethylen ist, ist farblos, genau wie das p-Diketohexamethylen[1]) selbst.

Das Studium von Chinondi- und -tetrabromid, sowie auch Versuche, die Nitranilsäure und Chinondioxydicarbonsäureäther in Hexamethylen-, resp. Pentamethylenderivate nach obiger Methode überzuführen, werden fortgesetzt.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. V. Paepcke auf das Eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm hier meinen wärmsten Dank ausspreche.

Worcester, Mass., U. S. A., im Mai 1890.

Ueber die Constitution des Naphtalins;

von

Eugen Bamberger.

(Entgegnung auf die gleichbetitelte Abhandlung des Herrn Claus.)

Ich habe vor Kurzem eine Anzahl von Thatsachen aus der Chemie des Naphtalins (und ähnlich constituirter Körper) mitgetheilt[2]), welche mich veranlassten, eine neue Formel des Naphtalins

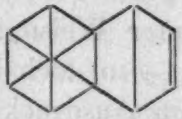
in Vorschlag zu bringen. Ich war der Ansicht, dass das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs dadurch besser zum Ausdruck

---

[1]) Herrmann, Ann. Chem. 211, 332; v. Baeyer u. Noyes, Ber. 22, 2168.

[2]) Ann. Chem. 257, 1.

gebracht werde als durch die älteren Formeln — diejenige von Ad. Claus



nicht ausgenommen.

Meine „Schlussfolgerungen waren allgemeine über die Constitution und die Natur der aromatischen Körper“[1]), denn auch die von mir festgestellten Thatsachen waren „allgemeine“, welche die Chemie des Chinolins, der Naphtochinoline, der Naphtochinaldine und, wie es scheint, auch die des Anthracens, des Acridins und des Isochinolins ebenso beherrschen wie diejenige des Naphtalins und ich glaube, dass dieselben — eben ihrer fundamentalen Bedeutung wegen — bei der Formulirung aller mehrkernigen, sechsgliedrigen Ringsysteme berücksichtigt werden müssen.

Herr Ad. Claus hat die Speculationen über Ringsysteme, mit welchen ich die Mittheilung jener Thatsachen begleitet habe, einer scharfen, jedoch — wie ich gern anerkenne — sachlichen Kritik unterzogen, deren vornehmstes Resultat ist, dass „gerade für seine Anschauung von der Constitution des Naphtalinkernes bessere und schlagendere Belege kaum beigebracht, ja kaum gewünscht werden können, als sie sich aus den Arbeiten Bamberger's ergeben“ und dass „jede symmetrische Structurformel[2]) für das Naphtalin, als schon den einfachsten an eine solche zu stellenden Anforderungen nicht genügend, zu verwerfen ist.“

Es sei mir im Folgenden gestattet, der Kritik des Hrn. Claus mit einer Gegenkritik Schritt für Schritt — wenigstens in den Hauptpunkten — zu folgen.

Herr Claus sagt:

„Die Erkenntniss, dass im Naphtalin und in seinen einfachen Derivaten, nämlich denen mit nur einwerthigen Substituenten, wirkliche Benzolfunctionen oder, besser gesagt, solche Eigenschaften, welche in den Reactionen der einfachen

[1]) Claus, dies. Journ. [2] 42, 24.

[2]) Der gesperrte Druck in diesem und allen folgenden Citaten, welche der Abhandlung des Hrn. Claus entnommen sind, rührt von Hrn. Claus her.

Benzolderivate als charakteristisch hervortreten, nicht bei allen Reactionen in der ganz gleichen oder wenigstens nicht in ganz gleich prägnanter Weise zur Geltung kommen, ist — wenn auch nicht neu — so doch bisher nicht in so klarer und präciser Form zum Ausdruck gebracht wie durch die neueren Untersuchungen Bamberger's, und es ist ein unbestreitbares, nach meiner Schätzung hohes Verdienst dieser Arbeiten, zur Evidenz gezeigt zu haben, dass die Naphtalinderivate ihren specifischen Naphtalincharakter bei gewissen Reactionen einbüssen und in Folge der unsymmetrischen Addition von vier Wasserstoffatomen z. B. die Functionen einfacher Benzolverbindungen mit fetten Seitenketten annehmen."

Herr Claus hält in diesen Worten zwei ganz verschiedene Dinge nicht genügend auseinander, nämlich erstens die Thatsache, dass die Naphtalinabkömmlinge ihre specifischen Charaktere besitzen, und zweitens die andere Thatsache, dass diese letzteren in Folge der asymmetrischen Tetrahydrirung verloren gehen und durch die Functionen einkerniger Benzolderivate ersetzt werden. Die erstere von beiden ist nicht nur nicht neu, sondern bereits vor mir von Anderen ebenso „klar und präcis" zum Ausdruck gebracht, die zweite Thatsache dagegen ist nicht nur in ihrer Eigenschaft als experimentell festgestelltes Factum, sondern ihrem ganzen Inhalte nach neu, welchen man auf Grund der bisher üblichen Naphtalinsymbole nicht vermuthen konnte und in Wirklichkeit auch nicht vermuthet hat.

Ich erblicke auch in der Aufdeckung dieser neuen Thatsache — nicht etwa in den daraus abgeleiteten Formelschemen — den eigentlichen Gewinn meiner Untersuchungen. Jede Thatsache ist von dauerndem Werth, gewissermassen dem eisernen Bestande unserer Wissenschaft angehörend; eine Formel dagegen nichts mehr, als ein an den unverrückbar feststehenden Thatsachen flüchtig vorüberziehendes Bild, das über kurz oder lang von einem anderen abgelöst wird.

Herr Claus stimmt mit meinen Ansichten, wie ich sie in Satz II und III meiner Abhandlung (S. 16, 17) ausgesprochen habe, überein; auch mit dem ersten Theile von Satz I, welcher lautet:

„Im Naphtalin und in denjenigen seiner Derivate, in welchen

jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwerthigen Radicalen[1]) verbunden ist, existiren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist", nicht dagegen stimmt er überein mit dem Schluss von Satz I:

„zu einem solchen aber dadurch wird, dass das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt".

Diesen Worten tritt Hr. Claus „als einer durchaus willkürlichen und einseitigen Hypethese, die der scharfen Logik der übrigen Deduction nicht entspreche" entschieden entgegen.

Wenn Satz I lediglich der Ausdruck der experimentellen Ergebnisse, daher frei von jeder Hypothese sein soll, so hätte er — ich gebe Hrn. Claus das ohne Weiteres zu — folgendermaassen lauten müssen:

„Im Naphtalin etc.... existiren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine keine Benzolfunctionen besitzt, solche aber dadurch erlangt, dass das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt."

Das wäre reine Empirie. Nun meine ich aber: wenn wir alle specifischen Eigenschaften des Benzolringes in den chemischen Functionen eines Körpers finden, dann dürfen wir von der Existenz des Benzolringes in diesem Körper überzeugt sein und — umgekehrt — wenn wir alle specifischen Eigenschaften des Benzolrings vermissen, dann dürfen wir von der Nichtexistenz desselben überzeugt sein.

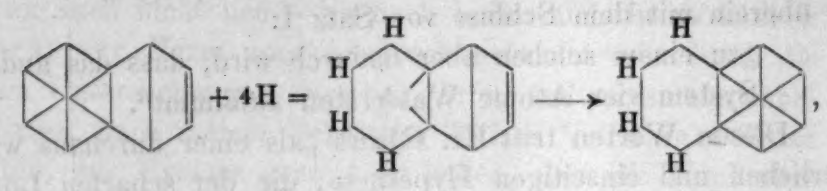
Herr Claus ist anderer Ansicht: im Naphtalin existire thatsächlich (links) ein Benzolkern

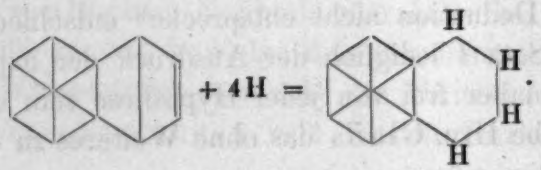
derselbe sei jedoch durch die Nachbarschaft des zweiten Ringes derart verschleiert, dass seine eigentlichen Functionen nicht zur Geltung kommen; erst wenn der zweite Ring hydrirt sei,

[1]) Herr Claus bemängelt diese meine Ausdrucksweise mit Recht. Ich hätte statt des Plural den Singular, also statt „mit nur einwerthigen Radicalen" setzen müssen „mit einem nur einwerthigen Radical". Das wäre richtiger gewesen; doch hoffe ich, dass gleichwohl Niemand meine Worte missverstanden hat.

höre die maskirende Wirkung desselben auf, erst dann entfalten sich die wahren Eigenschaften des Benzolrings.

Diese Hydrirung könne in zweierlei Weise vor sich gehen:

I. 

II. 

Gleichung II repräsentire die einfachere Reaction der Wasserstoffaufnahme, welche übrigens thatsächlich bald nach I, bald nach II erfolge.

Herr Claus behauptet ferner, ich hätte bei Besprechung seiner Naphtalinformel einfach angenommen, dass der Vorgang der Wasserstoffaddition nur im Sinne von Gleichung I aufgefasst werden könne, und diese Annahme werde offenbar einzig und allein nur deshalb gemacht, um der Bedingung:

„der Benzolring entsteht erst in Folge der Veränderung"

Genüge zu leisten. Das ist unrichtig. Ich habe beide Möglichkeiten berücksichtigt und kam zu dem Resultat, dass sich keine von beiden mit den Thatsachen deckt. Ich verweise Hrn. Claus auf S. 16 meiner Abhandlung Zeile 1—6 von oben.

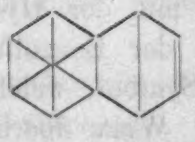
Bevor ich mich mit Hrn. Claus über die Zweckmässigkeit seiner Naphtalinformel auseinander setze, ist es nöthig, zu erklären, dass ich in meinem Urtheil über die allgemeine Bedeutung einer Formel vollkommen mit ihm übereinstimme. Auch ich „halte es mit dem alten, aber soliden Standpunkt, der in einer chemischen Formel nicht mehr als ein Bild sieht, welches uns mittelst der . . . Aneinanderreihung der einzelnen Elementarbestandtheile die Vorstellung von den chemischen Beziehungen dieser letzteren zu einander fixiren, zugleich der Gesammtheit ihrer Functionen einen einheitlichen Ausdruck geben und damit einen Begriff von der chemischen Thätigkeit des ganzen Moleküls und von seinen Eigenschaften gestatten soll." Die Worte unterschreibe ich — selbst wenn ich den

Begriff unserer Formeln in modern geometrischem Sinne erweitere. Nur scheint es mir zu viel verlangt, dass die Formel ein Ausdruck der „Gesammtheit" aller Functionen sein soll. Das wird nie möglich sein, und wir werden derjenigen Formel den Vorzug geben, welche die meisten Functionen bildlich veranschaulicht.

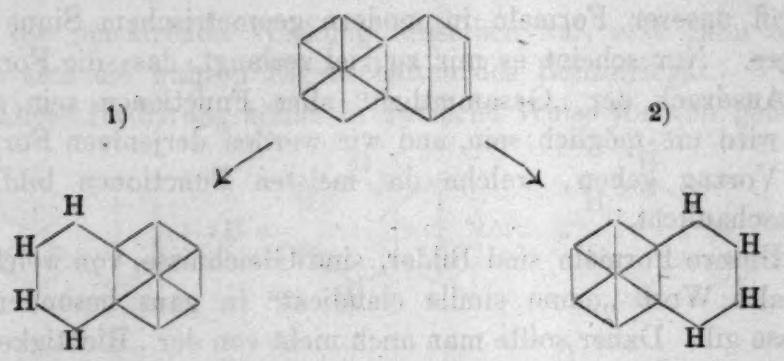
Unsere Formeln sind Bilder, sind Gleichnisse, von welchen das alte Wort „omne simile claudicat" in ganz besonderem Maasse gilt. Daher sollte man auch nicht von der „Richtigkeit", sondern lieber von der „Zweckmässigkeit" derselben sprechen. Jede Formel giebt einerseits mehr, andererseits aber weniger wieder, als das, was sie ausdrücken soll; mehr — insofern sie die unerwünschte Zugabe von Unwesentlichem mitbringt, welches wir gar nicht hineingelegt haben; weniger — insofern sie nicht alles Wesentliche wiederspiegelt. Je mehr Wesentliches, und je weniger Unwesentliches — desto brauchbarer ist sie.

Kehren wir also, nachdem wir uns über Zweck und Wesen der chemischen Formel verständigt haben, zur Naphtalinformel von Hrn. Claus zurück und sehen wir, wie weit dieselbe diesen Anforderungen gerecht wird.

Ich hatte behauptet, dass sie weder die Thatsache ausdrückt, dass der Addition von Wasserstoffatomen mit der Zahl vier eine (erste) Grenze gesetzt ist, noch auch die andere Thatsache, dass nach der Hydrirung echte Benzolfunctionen vorhanden sind, welche vor derselben fehlen. Diese Behauptung muss ich ihrem ganzen Umfange nach aufrecht erhalten. Wenn Hr. Claus sagt, die Functionen des Benzolringes (links)



seien durch die Nachbarschaft des zweiten Ringes verschleiert und treten in ihrer „vollen Entwicklung" erst auf, wenn dieser zweite Ring mit Wasserstoff beladen ist, so ist das eben die von mir festgestellte Thatsache, für deren bildlichen Ausdruck er aber durch seine Formel in keiner Weise gesorgt hat. In seinen (hier abgekürzt wiedergegebenen) Reductionsgleichungen



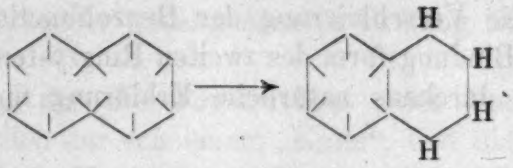
bemerkt man vor und nach der Hydrirung einen Benzolring, während die Functionen eines solchen thatsächlich nur nach der Hydrirung beobachtet werden. Die Formeln des Hrn. Claus leisten also das nicht, was er selbst (s. oben) von ihnen verlangt: „sie geben uns nicht die Vorstellung von den chemischen Beziehungen der Elementaratome, sie geben uns keinen Ausdruck von der Gesammtheit ihrer Functionen, keinen Begriff von der chemischen Thätigkeit des ganzen Moleküls und von seinen Eigenschaften."

Wenn ich in einer Formel einen Benzolring figuriren sehe, so erwarte ich, dass der durch diese Formel bezeichnete Körper auch Benzolfunctionen zeigt, und die Nothwendigkeit, der Formel Worte hinzufügen zu müssen, deren Inhalt sie an und für sich nicht ausdrückt:

„Der Benzolkern existirt, kommt aber aus dem und dem Grunde nicht zur Aeusserung seiner Function"

zeigt eben das Mangelhafte dieser Formel. Ein zweckmässiges Symbol muss eine fundamentale, über ein weites Gebiet gültige Thatsache, wie es das mit der Hydrirung Hand in Hand gehende Hervortreten der Benzolfunctionen ist, zum Ausdruck bringen, und ein Symbol, welches das nicht leistet, ist eben nicht zweckmässig. Wozu überhaupt die Symbole, wenn wir darauf verzichten, die wichtigsten Phänomene durch sie bildlich zur Erscheinung zu bringen?

Die Erläuterung von der Verschleierung der Benzolfunctionen, welche erst durch die Hydrirung gelöst werde, diese Erläuterung, welche Hr. Claus seiner Formel als ein Anhängsel in Worten mit auf den Weg geben muss, ist in den folgenden Symbolen selbst enthalten:



Dieses Schema enthält ja solch „verschleierten“ Benzolring, welcher erst durch die vier Wasserstoffatome aus seinem latenten Zustande erlöst wird. Ich halte es daher für zweckmässiger, als das von Hrn. Claus.

Ich fürchte, durch meine Auseinandersetzungen meinen Gegner nicht überzeugt zu haben, denn derselbe sagt (S. 23):

„so lange nicht das Gegentheil nachgewiesen ist, erachte ich es für mehr als wahrscheinlich, dass in dem Naphtalin ein Benzolring vorhanden ist.“

Aber wodurch anders soll ich ihm denn die Nichtexistenz eines solchen beweisen, als indem ich feststelle, dass die specifischen Functionen desselben fehlen? Der „Benzolring“ ist doch nichts anderes als die begrifflich zusammengefasste Einheit dieser Functionen.

Herr Claus sagt ferner:

„Dass in dem Naphtalin die Eigenschaften des in ihm nach meiner Formel vollkommen ausgebildet enthaltenen Benzolkerns nicht ungetrübt zur Geltung kommen, also bei den Reactionen des Naphtalins und seiner einfachen Derivate nicht unverschleiert in Erscheinung treten, findet seine höchst einfache und durchaus natürliche Erklärung in der besonderen Bindungsform, welche für das zweite Ringsystem des Naphtalinkernes nach den oben gegebenen Erörterungen sich folgert.“

Es folgt nun die Auseinandersetzung, dass diese Bindungsform „eine nicht vollständige, eine partielle Benzolbindung“ sei, mithin seine Naphtalinformel eigentlich die Form

zu erhalten habe, d. h. dass das eine System ein „voll centrales“, das andere ein „partiell centrales“ sei.

Wieso die Verschleierung der Benzolfunctionen in dieser „besonderen Bindungsform des zweiten Ringsystems ihre höchst einfache und durchaus natürliche Erklärung findet“ verstehe ich nicht.

Wenn alles das, was durch meine Versuche festgestellt ist, in diesen Formeln bereits ausgesprochen war, warum hat Hr. Claus die Wirkung der Additionen nicht vorausgesagt? Er hätte mir meine Arbeit dadurch wesentlich erleichtern können.

Ich komme nun zum wichtigsten Punkt unserer Controverse, zur Frage nach der symmetrischen Anordnung des Naphtalinmoleküls. Ich sagte (S. 40 meiner Abhandlung):

> „Ebenso wenig wie Graebe, Reverdin und Nölting die Symmetrie des Naphtalins bewiesen haben, ebenso wenig hat Claus die Asymmetrie desselben bewiesen. Seine Behauptung: es liegen bekanntlich eine Anzahl von Thatsachen vor, welche gegen die symmetrische Structur sprechen, ist eine Behauptung und kein Beweis. Mir ist keine solche Thatsache bekannt. Die einwurfsfreie Deduction von Claus (die näher erläutert wird) beweist nur, dass Asymmetrie vorhanden sein kann — nicht, dass sie vorhanden sein muss. Um eine Naphtalinformel zu construiren, handelt es sich aber um das Muss, nicht um das Kann. Ich glaube nun, dass man aus folgenden Gründen die symmetrische Structur annehmen muss; etc. . .“

Den Vorwurf, die Bedeutung von „Muss“ und „Kann“ nicht hinreichend unterschieden zu haben, giebt mir Hr. Claus an verschiedenen Stellen seiner Abhandlung zurück; so sagt er z. B. S. 44:

> „Das Hypothetische seiner centrischen Naphtalinformel erkennt Bamberger ausdrücklich selbst an; . . . und doch hat er ganz kurz vorher die Sentenz ausgesprochen: Um eine Naphtalinformel zu construiren, handelt es sich um das Muss, nicht um das Kann“.

Bei oberflächlicher Lectüre scheint Hr. Claus Recht zu haben, wenn er den Vorwurf an mich „als an seine richtige

Adresse" zurückgiebt[1]); bei genauerer Prüfung liegt die Sache aber so:

In Bezug auf die Construction eines Formelbildes ist selbstverständlich nur von einem „Kann", und nicht von einem „Muss" die Rede; es ist ja leicht, aus denselben Thatsachen eine ganze Reihe verschiedener Symbole abzuleiten; von der Nothwendigkeit eines solchen ist für den Einsichtigen nicht die Rede. In dem oben citirten Fall, bei welchem ich das „Muss" statt des von Claus gelieferten „Kann" gefordert habe, handelt es sich aber um Feststellung einer Thatsache; es handelt sich darum: verhalten sich beide Systeme im Naphtalin gleichartig oder nicht. Das kann experimentell entschieden werden, und die auf diese Frage zu gebende Antwort muss jeder Construction einer Naphtalinformel vorangehen. Ich wiederhole daher:

„Um eine Naphtalinformel zu construiren, handelt es sich um das Muss, nicht um das Kann der Symmetrie oder Asymmetrie."

Was die Frage selbst betrifft, ob das Verhalten des Naphtalins zur Annahme der Symmetrie zwingt oder nicht, so haben mich die Darlegungen des Hrn. Claus in meiner Ueberzeugung nicht nur nicht erschüttert, sondern im Gegentheil bestärkt, indem sie mir zeigten, welche Menge von Hilfsannahmen, von willkürlichen Voraussetzungen nöthig sind, um die Reactionen des Naphtalins mit der Voraussetzung einer asymmetrischen Anordnung in Uebereinstimmung zu bringen. Wenn man die Thatsachen in das Prokrustesbett bestimmter Meinungen hineinzwängt, dann hört ihre Beweiskraft freilich auf. Aber ich meine,

---

[1]) Herr Claus sagt (S. 20): „Der an eine Deduction von mir (Claus), freilich ganz ungerechtfertigt — denn ich habe niemals ein „Muss" dieser Deduction auch nur angedeutet — angeknüpfte Vorwurf etc. . . ."

Gewiss hat Hr. Claus dieses „Muss" nicht angedeutet; aber das ist ja auch ganz gleichgültig! Ich sagte: seine Deduction beweist nur, dass Asymmetrie vorhanden sein kann — nicht dass sie vorhanden sein muss. Für diese Frage darf man sich aber mit dem Kann nicht begnügen, daher auch nicht mit der Deduction des Hrn. Claus. Sein Zugeständniss, dass er nur Unausreichendes hat geben wollen, schliesst doch den Vorwurf nicht aus, dass das — was er gegeben hat — auch unausreichend war. Wozu also seine Parenthese?

man soll seine Meinungen den Thatsachen anpassen und nicht umgekehrt.

Ich sagte, (S. 41) die Annahme der symmetrischen Structur ist nothwendig (abgesehen von dem negativen Grund, dass nichts bekannt ist, was dagegen spricht)

„erstens — weil die Zahl zwei der Monosubstitutionsprodukte niemals überschritten worden ist, zweitens — wegen des Verhaltens des 2,7 Dioxynaphtalins

“,

in welchem beide Hydroxylgruppen die specifischen Charaktere des β-Naphtols besitzen.

Wie vereinigt nun Hr. Claus diese beiden Thatsachen mit seiner asymmetrischen Formel?

Statt, wie ich, zu schliessen: es giebt nur ein α-Naphtol, nur ein α-Naphtylamin etc. . . . es giebt ferner nur ein β-Naphtol, eine β-Naphtolsulfosäure etc. . . . folglich sind die correspondirenden (α-, resp. β-)Stellungen im Naphtalin gleichwerthig, die beiden Ringsysteme gleichartig construirt, schliesst Hr. Claus folgendermassen: es giebt nur ein α-Naphtol und ebenso nur ein β-Naphtol, folglich „zieht“ stets die α-ständige Hydroxylgruppe die „vollcentrale“ und die β-ständige Hydroxylgruppe die „partiell centrale“ Benzolbindung „zu sich herüber“, resp. „folgen“ diese substituirenden α-, resp. β-Gruppen jenen zweierlei „Bindungsformen“ (S. 37). Die Constitution des α-, resp. β-Naphtols ist daher:

α-Naphtol.

β-Naphtol.

Ist Gelegenheit zur Bildung der Isomeren gegeben:

so tritt in jedem einzelnen Fall eine Umlagerung ein, deren Sinn durch das obige „Gesetz“ von der Verknüpfung bestimm-

ter „Bindungsformen“ mit den Hydroxylgruppen bestimmter Stellung angedeutet ist.

Diese Erklärung ist nach Herrn Claus eine „höchst einfache“.

Nimmt man solche fortwährenden Umlagerungen an, so sind auch die Beweise, welche man für die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols geliefert hat, illusorisch. Aber ich denke, man soll sich zur Annahme von Umlagerungen nur unter dem unausweichlichem Zwange von Thatsachen bequemen, sonst entzieht man unserer Wissenschaft ihre Fundamente.

Aber Herr Claus scheint zu glauben, dass solch zwingende Thatsachen vorliegen. Er sagt (S. 39):

„Die Verschiedenheiten in dem ganzen chemischen Verhalten einerseits des α- andererseits des β-Naphtols, um nur bei diesem einen Beispiel zu bleiben, müssen doch selbst bei oberflächlicher Betrachtung zu gross erscheinen, um in den beiden vorstehenden, symmetrischen Formeln eine auch nur annähernd genügende Erklärung zu finden, da eine solche nur in der verschiedenen Beziehung der, ihrer Bindungsform nach ganz gleichwerthigen α- und β-Kohlenstoffatome zu den γ-Kohlenstoffatomen gesucht werden könnte. — In den Eigenschaften des α-Naphtols — und damit stimmt die leichte Entstehung des ihm entsprechenden α-Nitronaphtalins beim Nitriren auf das schlagendste überein — spricht sich ganz entschieden der Charakter einer aromatischen Hydroxylverbindung, eines wahren Phenols aus: In den Eigenschaften des β-Naphtols ist das in gleichem Maasse nicht der Fall, vielmehr weist der ganze Charakter des β-Naphtols in vollster Harmonie mit der Thatsache, dass die entsprechende Nitroverbindung aus dem Naphtalin durch directe Nitrirung nicht zu erhalten ist, geradezu auf die Analogie mit den tertiären fetten Alkoholen hin. Einem derartigen Unterschied gegenüber aber wird man nicht umhinkönnen anzunehmen, dass die, im einen oder andern Fall, hydroxylirten Kohlenstoffatome des Naphta-

lins durch mehr als durch ihre Stellungsbeziehung zu einem dritten Kohlenstoffatom different sind, nämlich, dass sie durch das Princip ihrer Bindung, durch ihre Bindungsart von einander verschieden sein müssen. Und dieser unvermeidlichen Schlussfolgerung gegenüber erscheinen alle sogenannten symmetrischen Naphtalinformeln, welche nicht für die α- und β-Stellungen desselben Ringsystems einen principiellen Unterschied in der Bindungsform annehmen, als ungenügend, weil den Thatsachen nicht Rechnung tragend."

Ich bedaure, Hrn. Claus gegenüber auch jetzt noch erklären zu müssen: mir ist keine Thatsache bekannt, welche gegen die Symmetrie des Naphtalins spricht.[1]) Nach Hrn. Claus müsste man Phenol und α-Naphtol einerseits dem β-Naphtol andrerseits gegenüberstellen, welch' letzteres sich principiell von jenen beiden, unter einander nur graduell differirenden, unterscheide; daher seine Formeln

[1]) Herr Claus hat „vor acht Jahren den Satz" ausgesprochen:
„Es liegen bekanntlich eine Anzahl von Thatsachen vor, die gegen die symmetrische Structur des Naphtalins sprechen und es mehr als wahrscheinlich machen, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome functioniren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne sich Kohlenstoffatomen fetter Bindung nähern."

Bezug nehmend darauf sagte ich in meiner Arbeit:
„Seine (Claus) Behauptung: »es liegen bekanntlich eine Reihe von Thatsachen vor, welche gegen die Symmetrie sprechen« — ist eine Behauptung und kein Beweis."

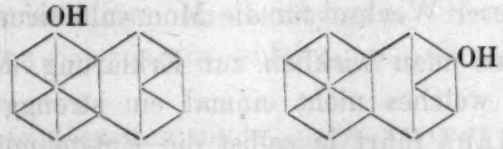
Diese meine Worte begleitet Hr. Claus mit Folgendem (S. 40):
„Ob Bamberger den oben citirten Satz meiner Abhandlung wirklich nicht ganz gelesen hat oder aus welchem Grund er denselben so verstümmelt und mitten im Gedanken abgebrochen wiedergegeben hat, das mag hier zunächst unerörtert bleiben . . ."

Darauf erwidere ich: was ich citirte, war das für mich allein Wesentliche, alles übrige gleichgültig! Meine Kritik findet auf den Rest seines Satzes übrigens ebenso Anwendung wie auf die von mir citirten Worte.

Aber diese „höchst einfache, dazu mit den Eigenschaften der zwei Reihen von Monosubstitutionsprodukten so vorzüglich harmonirende Erklärung“ harmonirt in Wirklichkeit nicht nur nicht „vorzüglich“, sondern gar nicht mit den Thatsachen, denn ihrem Verhalten nach stehen α- und β-Naphtol — unter einander nur graduell verschieden — gemeinsam dem ganz anders functionirenden Phenol gegenüber: Phenol[1]) giebt bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure (oder Schwefelsäure) keine Spur eines Anisols, α- und β-Naphtol werden beide ätherificirt; das letztere mehr, das erstere weniger. Phenol[2]) giebt mit Schwefelsäure verrieben keine Spur Phenylschwefelsäure; α- und β-Naphtol geben unter den gleichen Umständen beide Naphtylschwefelsäuren, das letztere mehr, das erstere weniger. Phenol[3]) giebt mit heisser Schwefelsäure keine Spur von Phenyläther; α- und β-Naphtol erzeugen beide Naphtyläther, das letztere mehr, das erstere weniger.

Aehnlich ist das Verhältniss bei den Basen: Anilin[4]) giebt mit Aethylnitrit keine Spur eines Farbstoffs, α- und β-Naphtylamin gebe beide Farbstoffe.

Aber Hr. Claus hat noch andere Gründe für die Annahme, dass in den α-Derivaten des Naphtalins der Substituent einem Benzolring, in den β-Derivaten dagegen einem anderen, mehr aliphatischen Ring



angehört: das Verhalten des Naphtalins bei der Substitution. Er sagt (S. 38):

„Die Thatsache, dass — abgesehen vom Sulfonirungsprocess — die einfache Substitution des Naphtalins, wenigstens nach den bekannten und gebräuchlichen Methoden stets nur das α-ständige Monoderivat liefert, dass dagegen — eben ausser der Naphtalin-β-sulfosäure — kein β-Monosubstitutionsprodukt direct erhalten werden konnte; dass namentlich die Nitrirung,

[1]) Liebermann, Ber. 15, 1427. [2]) Nietzki, das. S. 305.
[3]) Gräbe, das. 13, 1849.
[4]) Bamberger u. Lengfeld, das. 23, 1135.

welche α-Nitronaphtalin so leicht liefert, auf keine Weise das β-Nitronaphtalin entstehen lässt — steht heute wohl genügend fest, um bei der Aufstellung einer jeden Naphtalinformel als schwerwiegendes Moment in Betracht gezogen zu werden. Nimmt man nun gerade hierzu noch die wesentlichen Unterschiede, die sich in den Eigenschaften, in dem ganzen Charakter der entsprechenden α- und β-ständigen Monoderivate des Naphtalins, z. B. der beiden Naphtole geltend machen (wir haben oben gesehen, wie es damit steht! B.), so werden sich schwere Bedenken gegen jede Naphtalinformel, welche für die acht wasserstoffführenden Kohlenstoffatome des Naphtalins symmetrische Stellung mit gleicher Bindungsart annimmt, erheben müssen. Für die alte Formel, ebenso wie für die neue phantastische Construction Bambergers:

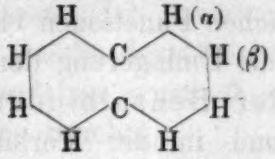
und

ist absolut kein Grund einzusehen, warum die Nitrirung, da sie an der, ihrem Bindungscharakter nach gleichartigen, α-Stellung überhaupt möglich ist, nicht unter Umständen ebenso an der β-Stellung eintreten kann, wie dieser Wechsel für die Monosulfonirung stattfindet."

Aber muss man wirklich zur Erklärung dieses Substitutionsgesetzes, welches nicht einmal ein strenggültiges Gesetz ist — Hr. Claus führt ja selbst die Entstehung von β-Sulfosäure beim Sulfiren des Naphtalins an[1]) — eine „principielle Verschiedenheit der Bindungsform" zwischen α- und β-ständigen Substituenten annehmen? Geben nicht auch die fetten Säuren — als Beispiel sei die Propionsäure genannt — beim Bromiren stets α-bromirte Derivate, obwohl in der „Bindungsform" zwischen den einzelnen concurrirenden Atomen kein Unterschied besteht? Reichen nicht die auf den ersten Blick

[1]) Ich mache Herrn Claus darauf aufmerksam, dass neuerdings (Preceedings of the chemical society Nr. 84 [1890] p. 85) durch Armstrong und Wynne festgestellt wurde, dass auch beim Chloriren und Bromiren von Naphtalin neben den α- und β-Produkte entstehen. Damit fällt die obige Beweisführung des Herrn Claus in sich zusammen.

in die Augen springenden Differenzen in der Stellung der beiden fraglichen Naphtalin-Kohlenstoffatome — Differenzen, welche in jeder symmetrischen Formel



zum Ausdruck kommen — vollkommen aus, um die Verschiedenheit im Verhalten von α- und β-Körpern begreiflich zu machen? sind diese Verschiedenheiten denn von anderer Ordnung wie diejenigen zwischen α- und β-Brompropionsäure?

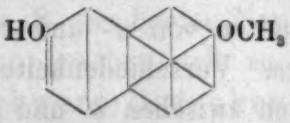
Ich glaube nicht und ich komme daher zu dem Resultat, dass alle Beobachtungen für und keine gegen die symmetrische Anordnung des Naphtalinmoleküls sprechen. Alle — besonders auch diejenige, auf welche ich noch mit einigen Worten einzugehen habe, dass nämlich 2,7 Dioxynaphtalin keine Functionsunterschiede bezüglich seiner beiden Hydroxyle

erkennen lässt. Beide werden mit gleicher Leichtigkeit wie diejenige des β-Naphtols ätherificirt.

Herr Claus weiss auch diese Thatsache der asymmetrischen Form seines Symbols anzupassen. Der Schluss auf Symmetrie, den ich daraus ableite, sei ein „Trugschluss“. Denn (S. 42):

> „auch diese Reaction findet nach meiner (Claus) unsymmetrischen Naphtalinformel in vollkommen natürlicher Weise ihre einfache Erklärung. Nach dem oben entwickelten Grundprincip für die Substitutionen im Naphtalin hat in dem durch die folgende Formel
>
>
>
>
> dargestellten 2,7 Dioxynaphtalin die am Benzolring angelagerte β-ständige Hydroxylgruppe das Bestreben, sich mit der anderen (Nicht-Benzol) Bindung zu verknüpfen; diesem Bestreben wird

durch die andere Hydroxylgruppe das Gleichgewicht gehalten. Sobald aber dieser letztere, hier rechts geschriebene, Hydroxylrest — seinen, einem tertiären Alkohol ähnlichen Functionen entsprechend — ätherificirt ist, tritt die Umlagerung der Bindungen, d. h. der Uebergang der Benzolbindung von links nach rechts, ein und in der Verbindung der folgenden Structur:



erfolgt nun begreiflicher Weise mit gleicher Leichtigkeit, wie des ersten, die Aetherificirung des zweiten Hydroxylrestes, der sich ja jetzt nicht mehr in der diese Reaction erschwerenden Benzolbindung befindet."

So findet Hr. Claus „in vollkommen natürlicher Weise" eine „einfache Erklärung"! [1])

Indem ich den Schluss der Abhandlung des Hrn. Claus, welcher Speculationen über Chinolin, Isochinolin, Anthracen etc. . . . enthält (Speculationen, denen ich nebenbei gesagt nicht beistimme) übergehe, komme ich zu folgendem Resumé:

Weit entfernt, zuzugeben, dass „für die Auffassung des Hrn. Claus von der Constitution des Naphtalinkernes bessere und schlagendere Belege auf experimentellem Wege kaum beigebracht, ja kaum gewünscht werden können," als meine Hydrirungsarbeiten, finde ich vielmehr, dass diese Auffassung sich nur mühsam und zwangsweise in Uebereinstimmung bringen lässt mit folgenden Thatsachen:

1. Die beiden Systeme des Naphtalins verhalten sich durchaus gleichartig und beide wesentlich abweichend von demjenigen des Benzols.
2. Unter gewissen Bedingungen lassen sich nicht mehr als vier Atome Wasserstoff additionell einführen.
3. Die specifischen Benzolreactionen kommen erst nach der Hydrirung zum Vorschein.

---

[1]) Selbstverständlich würde auch dann die Annahme einer asymmetrischen Formel nicht nothwendig sein, wenn beide Hydroxyle des 2,7 Dioxynaphtalins nicht in gleichem Maasse ätherificirt werden. Wird doch auch aus Resorcin neben dem Dimethyläther der Monoäthyläther erhalten!

Ich meine, wer die Chemie des Naphtalins vorurtheilslos betrachtet, wird an ein Symbol dieses Kohlenwasserstoffs als erste und unerlässliche Bedingung diejenige der symmetrischen Anordnung stellen müssen. Ich bevorzuge unter den verschiedenen Formelbildern, welche denselben Gedanken veranschaulichen, und zwischen welchen ernsthaft zu streiten wohl kaum verlohnt, das centrische Symbol

ohne dieses etwa für das allein seligmachende zu halten, ja ohne überhaupt — ich wiederhole das noch einmal — besonderen Werth auf ein solches Bild zu legen. Es würde mir gewiss nicht schwer werden, dasselbe Preis zugeben — indess sehe ich vorläufig dazu keine Veranlassung. Allerdings drückt es viele Erscheinungen aus der Chemie des Naphtalins nicht aus, aber diesen Mangel theilt es mit allen übrigen, und von diesem Mangel kann überhaupt keine Formel befreit werden.

Zum Schluss möge mir Hr. Claus noch einige Worte der Erwiderung gestatten auf den v. Baeyer und mir gemachten Vorwurf, dass die Hypothese von den centrischen Bindungen „mystisch und für den Chemiker geradezu unverständlich“ sei.

Ich gebe ihm gerne zu, dass der Begriff der centrischen Bindung — der meine wenigstens — vollkommen unklar ist; ich hätte mich sonst sicherlich präciser ausgedrückt auf S. 44, wo ich sage:

„Die centrischen Valenzen, welche ich lieber als »potentielle« bezeichnen möchte, stelle ich mir vor als richtende Kräfte, etwa wie magnetische Anziehungen ...“

Aber ich betrachte diesen Vorwurf der Unklarheit weniger gegen meine Person als gegen den gegenwärtigen Standpunkt unserer Wissenschaft gerichtet. Ich bin von der Ueberzeugung durchdrungen, dass „nicht die Ringform, auch nicht die Gruppirungsart der Kohlenstoffbindungen, sondern ein besonderer (potentieller) Zustand der Valenzen die aromatischen Eigenthümlichkeiten bedingt.“ Daher unterscheide ich zwischen einem Valenzzustand in der aliphatischen und einem Valenzzustand in der Benzolreihe; den ersteren nenne ich vorläufig

actuell, den letzteren potentiell, es der weiteren Entwicklung unserer Wissenschaft überlassend, für diese Zustände scharfe Definitionen zu schaffen. So lange wir den Begriff der Valenz nicht präcis fassen können, so lange darf man auch keine Begriffsbestimmung für die verschiedenen Zustände derselben erwarten. Das schliesst aber nicht aus, dass man zwischen solchen verschiedenen Zuständen überhaupt unterscheidet — auch nicht, dass man dieselben bis auf Weiteres mit besonderen Namen belegt.

Wenn Hr. Claus meine Naphtalinformel eine „phantastische Construction" nennt, so quittire ich dankend für das Compliment. Ohne Phantasie kommen wir nicht weiter.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen;

von

S. M. Jörgensen.

II.

Vor etwa 25 Jahren untersuchte Cleve[1]) ein von Fremy[2]) früher beobachtetes, aber nur flüchtig beschriebenes Chromammoniakchlorid genauer und fand darin eine Verbindung, $Cr, 4NH_3, Cl_3, H_2O$, welche er Chlorotetramminchromchlorid nannte. Mehrere Salze der darin enthaltenen Chrombase wurden untersucht, und in denselben fand sich immer das eine Molekül Wasser wieder, welches nicht bei 100° oder noch höherer Temperatur fortging und daher wahrscheinlich zur Constitution der Salzreihe gehörte. Vor kurzem habe ich mitgetheilt[3]), dass das Chlorid nach der Molekularbestimmung des Herrn Jul. Petersen nach Raoult's Methode nur 1 Atom Chrom hält. Der von Cleve gegebene Name des Salzes kann daher unverändert bleiben. Von der Constitution des Salzes ist jedoch bisher wenig bekannt; die wenig ergiebige

[1]) Oeferes. af Vet. Akad. Förh. 1861, 165. — Vet. Akad. Handl. **6**, No. 4, 6 (1865). — Cleve, Lärbok i oorgan. Kemi. Stockholm, 1872, 307.

[2]) Compt. rend. **47**, 883 (1858).

[3]) Dies. Journ. [2] **41**, 435.

Darstellungsweise Fremy's, welche auch Cleve benutzte, liess keine eingehendere Untersuchungen zu. Dass es ein Purpureosalz ist, d. h. dass $^1/_3$ des Chlors im Chlorid nicht an Stickstoff, sondern an Chrom gebunden ist, schien jedoch sehr wahrscheinlich. Indessen geht es direct nur aus einer, allerdings sehr bezeichnenden Reaction hervor. Wie Cleve zeigte, giebt das Chlorid mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur $^2/_3$ seines Chlors als Chlorwasserstoff ab unter Bildung eines sauren Chlorosulfats, dessen Zusammensetzung es allerdings nicht gelang festzusetzen, welches aber mit Wasser das normale Chlorosulfat, $Cl.(Cr.4NH_3)SO_4$, H_2O, gab. Letzteres bildet sich auch, wie ich später[1]) nachwies, beim Fällen der einigermassen concentrirten Lösung des Chlorids mit schwefelsaurem Ammoniak. Indirect lässt sich der Purpureocharakter von Cleve's Chlorid daraus ableiten, dass das entsprechende Platinchloriddoppelsalz nur 1 Atom Platin auf 1 Atom Chrom enthält, sowie daraus, dass das analoge Bromotetramminchrombromid mit überschüssiger Salzsäure das Bromotetramminchlorid, $Br.(Cr, 4NH_3).Cl_2$, H_2O, gab. Allerdings hat Cleve auch das Chlorojodid und das Chloronitrat dargestellt und analysirt; dieselben wurden aber nur aus dem Chlorosulfate mit den betreffenden Baryumsalzen erhalten, und sie lieferten daher keinen eigentlichen Beweis für den Purpureocharakter der Salzreihe. Von dem Verhalten des Chlorids gegen Silbersalze erwähnt Cleve, dass durch Silbernitrat nur etwa $^8/_9$ des Chlors sofort als Chlorsilber abgeschieden werden, das übrige erst nach einiger Zeit. Der ganze Eindruck, den man aus Cleve's Arbeit erhält, ist jedoch unstreitig, dass seine Chlorotetramminchromsalze eine Art Chloropurpureosalze sind. In meiner ersten Abhandlung über Chromammoniaksalze lehrte ich eine weit ergiebigere Darstellungsweise des Chlorotetramminchlorids, untersuchte aber das Salz nicht genauer; es war für mich damals nur ein Nebenprodukt bei der Darstellung von Chloropurpureochromchlorid. Da ich indessen vor einiger Zeit auf Cleve's Chlorotetramminchromchlorid stiess als ein charakteristisches Zersetzungsprodukt eines neuen Chlorammoniakchlorids, wurde es mir von Wichtigkeit, sicheren

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 113.

Aufschluss über den Purpureocharakter des Salzes zu erhalten.

Zur Darstellung wurde nach meiner früheren Angabe[1]) verfahren, wo als Ausgangspunkt Berzelius' violettes Ammoniumchromchlorid diente. Das aus den ersten kalt-wässrigen Auszügen der gemischten Chlorotetrammin- und Chloropurpureochromchloride durch Ammoniumsulfat abgeschiedene Chlorotetramminchromsulfat wurde abfiltrirt, ein paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen, um anhängendes Ammoniumsulfat und Chloropurpureosalz zu entfernen, und dann in kalte halbverdünnte Salzsäure gebracht. Hierbei verlieren die Krystalle sofort ihren Glanz und verwandeln sich in das, in kalter halbverdünnter Salzsäure fast unlösliche Chlorotetramminchlorid. Dasselbe wird mit halbverdünnter Salzsäure schwefelsäurefrei und schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen. Absolut schwefelsäurefrei wird das Salz jedoch erst nach Auflösen in kaltem Wasser und Einfiltriren der Lösung in kalte Salzsäure. Die Reinheit des Salzes zeigt sich dadurch, dass die kalt gesättigte wässrige Lösung, mit einer Lösung von Ammoniumsulfat (1:5) geschüttelt, sich unter Abscheidung des krystallinischen Chlorosulfats ziemlich vollständig entfärbt (das Chlorosulfat ist keineswegs ganz unlöslich), sowie dadurch, dass auch die letzten wässrigen Auszüge einer grösseren Menge des Chlorids nicht durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure gefällt wurden (das Salz enthielt somit nicht Chloropurpureochromchlorid in erkennbarer Menge.[2]) Von dem so dargestellten Salze wurden mit zwei verschiedenen Präparaten folgende Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt.

8,460 Grm. der bei 14,2° gesättigten Lösung ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,8725 Grm. AgCl. Demnach bedarf 1 Thl. Salz bei 14,2° 16,04 Thle. Wasser zur Lösung.

9,481 Grm. der bei 16,2° gesättigten Lösung ergaben auf dieselbe Weise 1,0185 Grm. AgCl. Somit gebraucht 1 Thl. Salz 15,36 Thle. Wasser von 16,2° zur Lösung.

Folglich bedarf 1 Thl. Chlorotetramminchromchlorid bei 15° nur 15,7 Thle. Wasser zur Lösung, während 1 Thl. Chloro-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 110—113.

[2]) Vergl. das. S. 115.

purpureochlorid 154 Thle. Wasser von 16° zur Lösung gebraucht.[1])

Der Purpureocharakter des Salzes geht aus seinem Verhalten bei folgenden Reactionen zweifellos hervor.

1. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten, frisch und kalt bereiteten Lösung scheidet Silbernitrat beim Kerzenlicht nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber ab. Schüttelt man kräftig, um den Niederschlag zu sammeln, und filtrirt schnell, so ist das Filtrat sogleich klar, trübt sich jedoch allmählich, und beim Kochen scheidet sich das letzte Drittel des Chlors als Chlorsilber ab.

0,4154 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz nur Spuren verliert) ergaben so in der Kälte 0,495 Grm. AgCl = 2,035 At. Chlor, und beim Erhitzen des Filtrats noch 0,2328 Grm. AgCl = 0,96 At. Chlor.

		Rechnung:	Gefunden:
2 Cl	71	28,98	29,48
1 Cl	35,5	14,49	13,86

2. Das entsprechende Chloronitrat,

$$Cl.(Cr, 4NH_3).2NO_3, H_2O,$$

lässt sich aus der Chloridlösung durch Salpetersäure abscheiden. Löst man 2 Grm. des Chlorids in 50 Ccm. Salpetersäure (von etwa 24 Proc.; spec. Gew. 1,147) bei gewöhnlicher Temperatur, so lässt sich die Lösung filtriren ohne Abscheidung. Aus dem Filtrat kann das Chloronitrat erhalten werden: a) einfach beim starken Reiben der Gefässwände mit dem Glasstabe. Das prachtvoll, fast carminrothe Salz wird einmal mit derselben verdünnten Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen uud an der Luft getrocknet. b) Beim Zusatz von Weingeist, der nicht zu fällen scheint, und dann in Antheilen mit Aether. Hierdurch scheidet sich das Salz nach den angewandten Mengen der Fällungsmittel entweder sofort krystallinisch ab, oder sofort amorph, wird aber auch dann allmählich krystallinisch. Nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort wird es mit absolutem Alkohol gewaschen. Nach (b) werden 2,15 Grm. oder etwa 90 Proc. der berechneten Menge, nach (a) nur 1,7 Grm. erhalten. Unter den Krystallen findet man allerdings rhomboëderähnliche Formen (als anschei-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 116.

nend in Rhomboëdern krystallisirend beschrieb Cleve das Salz), aber auch vielerlei andere zweifellos rhombische Formen, so dass die anscheinenden Rhomboëder sicherlich rhombische Combinationen sind. Die kalt und frisch bereitete Lösung wurde, mit Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitrat nur schwach opalisirend; erst nach längerer Zeit trübt sie sich stärker. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur schwache Spuren. Auch bei 100° ist Gewichtsänderung kaum wahrnehmbar, und scheint am ehesten eine Gewichtsvermehrung zu sein. Bei dieser Temperatur erleidet jedoch das Salz eine merkwürdige Veränderung; es wird nämlich, auch nach dem Erkalten, tief schwarz und löst sich in Wasser mit tief blauschwarzer Farbe, auch zeigt diese Lösung ganz besondere Reactionen, worüber vielleicht bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden soll. Jedenfalls weicht das Salz durch dieses Verhalten auffallend von dem sonst sehr ähnlichen Chloropurpureochromnitrat ab.

0,3998 Grm. (nach a dargestellt; neben Vitriolöl getrocknet) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1928 Grm. AgCl.

0,3677 Grm. (nach b dargest.; ebenso getr.) ergaben 0,1767 Grm. AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:	
Cl	35,5	11,91	11,92	11,89.

3. Das entsprechende Chlorobromid, $Cl.(Cr, 4NH_3).Br_2, H_2O$, lässt sich aus dem Chlorid und Bromwasserstoffsäure erhalten.

Die Fällung ist sogleich vollständig, der Niederschlag violettroth, etwa wie Chloropurpureokobaltchlorid, und zeigt unter dem Mikroskop die nämlichen, anscheinend oktaëdrischen Formen wie das Chlorid.

0,3072 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz nur Spuren verlor) hinterliessen beim Rösten 0,0701 Grm. Cr_2O_3.

0,4102 Grm. (desgl.) ergaben 0,6340 Grm. Ag(Cl, Br), die in 0,5262 Grm. AgCl verwandelt wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
Cr	52,5	15,72	15,71
Cl	35,5	10,66	10,77
2Br	160	47,90	47,25

1877 beschrieb Vortmann in einer vorläufigen Mittheilung[1]), von welcher er nach langen Zwischenräumen 1882 und 1889 Fortsetzungen geliefert hat[2]), ein Kobaltammoniakchlorid, das mit Cleve's obigem Salze analog zusammengesetzt ist, eine Analogie, welche Vortmann jedoch nicht erwähnt. War es aber vom Chlorotetramminchromchlorid schon nach Cleve's Untersuchungen in hohem Grade wahrscheinlich, dass ein Purpureosalz vorlag, so schien es, je länger Vortmann sein Octaminpurpureokobaltchlorid studirte, immer zweifelhafter, ob dasselbe wirklich ein Purpureosalz darstelle. Bezeichnend ist in dieser Beziehung eine Bemerkung aus seiner letzten Mittheilung[3]), dass es „den Anschein hat, als ob in den Octaminsalzen nicht zwei, sondern vier Säureradicale fester gebunden sind, als die übrigen." Auch hat Vortmann kein Derivat seines Octaminpurpureokobaltchlorids dargestellt, welches er als solches charakterisirt. Von den zwei einzigen Salzen derselben Reihe, welche er analysirte, das Quecksilberchloriddoppelsalz und ein Chloridjodid, liefert das erste eben in dieser Beziehung keinen Aufschluss (Purpureo-, Roseo- und Luteosalze liefern alle Quecksilberchloriddoppelsalze mit $3HgCl_2$ auf 1 Co), und die Zusammensetzung des andern ist eine solche, wie man sie von einem Chloropurpureosalz eben nicht erwarten sollte.

Ich habe daher eine sorgfältige Vergleichung von Cleve's Chrom- und Vortmann's Kobaltsalz vorgenommen und gefunden, dass sie fast in allen Beziehungen vollständige Analoga sind. Es scheint mir daher am besten, auch das Kobaltsalz Chlorotetramminkobaltchlorid zu nennen, um so mehr, als Herr Jul. Petersen auch für dieses eine Gefrierpunktsdepression gefunden hat, die der entsprechenden Molekularformel annähernd entspricht.

Zur Darstellung des rohen Kobaltsalzes habe ich wesentlich Vortmann's letzte Darstellungsweise angewandt. 20 Grm. kohlensaures Kobaltoxydul wurden in nicht sonderlich mehr als der nöthigen Menge halbverdünnter Salzsäure gelöst, und die filtrirte und erkaltete Lösung unter Umrühren in ein Gemenge von 250 Ccm. starkem Ammoniakwasser und 100 Grm.

[1]) Ber. 10, 1451. [2]) Das. 15, 1890; 22, 2648. [3]) Das. 22, 2649.

gewöhnlichem kohlensaurem Ammoniak, in 500 Ccm. Wasser gelöst, eingetragen, wo sich Alles mit tief violettblauer Farbe auflöst. Die Flüssigkeit wurde durch zweistündiges Durchleiten von Luft oxydirt und dann im Wasserbade, unter zeitweiligem Zusatz von einem Stück kohlensauren Ammoniaks, auf 200 Ccm. eingedampft und dann von etwa ausgeschiedenem schwarzem Kobaltoxydhydrat abfiltrirt. Nach dem Erkalten wurden 250 Ccm. halbverdünnter und dann 150 Ccm. concentrirter Salzsäure zugesetzt, dann das Ganze unter Umrühren über einer Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit — nach ganz kurzer Zeit — tief violett war und violette Krystalle abzuscheiden begann. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte war die Flüssigkeit nur noch sehr schwach gefärbt, während sich ein sehr erheblicher, dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag, mit grünen Krystallen vermischt, abgesetzt hatte. Derselbe wurde abfiltrirt, mit halbverdünnter Salzsäure salmiakfrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute an rohem Salz 36 Grm.

Ausser Praseochlorid enthält das rohe Chlorotetramminkobaltchlorid noch etwas Chloropurpureochlorid und vielleicht mehrere Salze. Zur Reinigung habe ich daher denselben Weg eingeschlagen, welcher bei dem Chromsalz zum Ziele führte, und bin dabei in folgender Weise verfahren. 20 Grm. rohes, lufttrockenes Salz wurden auf dem Filter mit 600 Ccm., mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem kaltem Wasser ausgezogen, wobei fast alles Praseo- und Chloropurpureo-, sowie etwas Chlorotetramminsalz ungelöst bleibt. Das Filtrat wird mit 140 Ccm. Ammoniumsulfatlösung (1 : 5) versetzt und 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das mit dem Chlorotetramminchromsulfat analoge blauviolette Kobaltsalz krystallinisch ab, wird abfiltrirt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, worin es sich sehr wenig löst. So werden 15 Grm. an lufttrocknem Salze erhalten. (Analyse s. u.)

Dasselbe ist von Chloropurpureosalz vollständig frei. Es wird zum Ueberführen in Chlorid mit kalter halbverdünnter Salzsäure angerührt und geschlämmt. Nach Abgiessen der obenstehenden Flüssigkeit wird das Chlorid abfiltrirt und zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist säure-

frei gewaschen. Hiernach wird das lufttrockne Salz auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung in gut gekühlte concentrirte Salzsäure einfiltrirt, bis das Volumen der letzteren verdoppelt erscheint. Das noch ein paar Mal mit halbverdünnter Salzsäure und schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschene Salz wog in lufttrocknem Zustande 13,2 Grm. (aus 15 Grm. Chlorosulfat berechnen sich 13,65). Es bildet ein violettes Krystallpulver, dessen Formen denen des Chloropurpureochlorids zum Verwechseln ähnlich sind. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in etwa 40 Thle. Wasser.

18,097 Grm. der bei 18,5° gesättigten Lösung, gaben 0,7059 Grm. AgCl; demnach löst sich 1 Thl. Salz bei 18,5° in 42,9 Thln. Wasser.

25,255 Grm. der bei 19° gesättigten Lösung eines anderen Präparates gaben 1,0271 Grm. AgCl; also 1 Thl. Salz löst sich in 41,1 Thln. Wasser von 19°.

16,547 Grm. der bei 20,3° gesättigten Lösung eines dritten Präparates gaben 0,751 Grm. AgCl; folglich löst sich 1 Thl. Salz bei 20,3° in 36,7 Thln. Wasser.

Der Purpureocharakter des Salzes geht aus folgenden Verhältnissen hervor.

1. Aus der kaltwässrigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung scheidet überschüssiges Silbernitrat nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber ab. Das übrige wird erst beim Kochen gefällt.

0,4249 Grm. des bei 100° getrockneten Chlorids ergaben in der Kälte bei schneller Arbeit 0,4927 Grm. AgCl (= 2,03 Mol.) Das Filtrat lieferte beim Kochen 0,2343 Grm. AgCl (= 0,97 Mol.)

		Rechnung:	Gefunden:
2 Cl	71	28,23	28,69
1 Cl	35,5	14,12	13,64

2. Concentrirte Schwefelsäure treibt in der Kälte nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorwasserstoff aus.

Reibt man 5 Grm. des reinen Chlorids mit 20 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammen, so entsteht unter massenhafter Chlorwasserstoffentwicklung ein violetter Syrup, der nach Verdünnen mit 2 Vol. Wasser und Stehenlassen eine reichliche Menge grosskrystallinisches, violettes Salz abscheidet, welches nach Waschen mit wenig Wasser und dann mit Weingeist das Chlorosulfat darstellt.

0,4745 Grm. (getrocknet bei 100°, wo das lufttrockne Salz nur Spuren verliert) gaben nach Auflösen in warmem Wasser und Kochen mit Natron u. s. w. 0,2438 Grm. AgCl = 12,71% Chlor. (Rechnung für Chlorosulfat = 12,84.)

3. Durch einfache Doppelzersetzung bilden sich aus dem Chlorid Salze, welche auf 1 Atom Kobalt 1 Atom Chlor enthalten, darunter das Platinchloriddoppelsalz, das auf 1 Atom Kobalt 1 Atom Platin enthält. Allerdings ist es dabei nöthig, von der frisch und kalt bereiteten Lösung des Chlorids auszugehen, da das Salz in Lösung ziemlich schnell in Tetrammin-Roseosalz übergeht, besonders beim Erwärmen. Folgende Salze habe ich genauer untersucht.

Chlorotetramminkobaltsulfat,

$$Cl.(Co, 4NH_3, OH_2)SO_4.$$

Das mit Ammoniumsulfat gefällte Salz (s. oben S. 212) zeigt, besonders aus nicht zu concentrirten Lösungen abgeschieden, unter dem Mikroskop sehr häufig rhombische, oftmals rhomboidale Tafeln von sehr nahe 79° und 101°, somit mit dem entsprechenden Chromsalz vollständig isomorph.[1]) Die kaltwässrige Lösung, mit Salpetersäure angesäuert, trübt sich mit Silbernitrat kaum in der Kälte. Beim längeren Stehen und schnell beim Erwärmen scheidet sich reichlich Chlorsilber ab. Sowohl mit Ammoniumsulfat als mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt (s. oben), löst sich das Salz in kaltem Vitriolöl mit tief blauvioletter Farbe ohne dabei Spuren von Chlorwasserstoff zu entwickeln. Nach tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salzsäure unter Abkühlung, solange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, entfärbt sich die Vitriolöllösung beim Stehen fast vollständig unter Abscheidung von Praseokobaltchlorid. Das lufttrockne Chlorosulfat verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,4561 Grm. (mit Ammoniumsulfat gefällt; neben Vitriolöl getrocknet) hinterliessen beim vorsichtigen Glühen 0,2555 Grm. $CoSO_4$, welche nicht ihr Gewicht änderten beim Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem schwachen Glühen.

0,4165 Grm. (desgl., bei 100° getr.) lieferten (wie oben) 0,2145 Grm. AgCl.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 113, Note.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	21,34	21,32
SO_4	96	34,72	34,70
Cl	35,5	12,84	12,74

Chlorotetramminkobaltplatinchlorid,

$Cl.(Co, 4NH_3, OH_2).PtCl_6, 2H_2O$.

Die kalt bereitete concentrirte Lösung des Chlorids wird durch eine 10procentige Lösung von krystallisirtem Wasserstoffplatinchlorid nicht sogleich gefällt und kann daher keine Spur von Chloropurpureokobaltchlorid enthalten. Aber beim Stehen in der Kälte scheiden sich eine Menge, bisweilen mehrere Centimeter lange, seidenglänzende, braune Nadeln des Tetrammindoppelsalzes aus, welche einmal mit eiskaltem Wasser, dann mit Weingeist von 50 % Tr., schliesslich mit starkem Weingeist gewaschen werden. Das lufttrockne Salz enthält 2 Mol. Wasser, welche neben Vitriolöl und besonders leicht bei 100° weggehen. Hierbei verlieren die Nadeln 'sehr an Glanz und werden gräulichbraun. Das entsprechende Chromsalz fand Cleve krystallwasserfrei, was ich nur bestätigen kann. Bei wiederholtem Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure geht das Platinchlorid in Lösung, und das Chlorotetramminchlorid bleibt violett zurück, nach Waschen mit Weingeist, Trocknen und Auflösen in kaltem Wasser durch Ammoniumsulfat wie gewöhnlich fällbar.

0,6137 Grm. (an der Luft getr.) verloren bei 100° 0,0346 Grm. und gaben nach Schmelzen mit Soda 0,9846 Grm. AgCl und 0,2707 Grm. Pt + Co_6O_7, welche in 0,3445 Grm. Pt + $CoSO_4$ verwandelt wurden, worin sich 0,1931 Grm. Pt fanden.

0,7372 Grm. (desgl., 2. Darst.) verloren bei 100° in einer Stunde 0,0425 Grm. und in 24 Stunden nichts mehr.

0,4413 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0,0245 Grm.

	Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:		
	Co	59	10,03	9,96	—	—
	Pt	195	33,14	33,33	—	—
	7Cl	248,5	42,23	42,06	—	—
An der Luft:	$2H_2O$	36	5,76	5,67	5,77	5,55

Enthielt das bei 100° getrocknete Salz kein Constitutionswasser, so würden sich 43,56 Proc. Chlor berechnen.

Chlorotetramminkobaltbromid,

$Cl.(Co, 4NH_3, OH_2).Br_2$.

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der kaltgesättigten Lösung des Chlorids in eiskalte, concentrirte Bromwasserstoffsäure, als blauvioletter, krystallinischer Niederschlag, dessen Gestalten ganz denen des Chlorids ähneln, nur etwas gestreckter erscheinen. Das Salz ist in halbverdünnter Bromwasserstoffsäure fast absolut unlöslich und wird damit, schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen. Leichter löslich als das Chlorid. Verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl und bei 100°.

0,5305 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,8071 Grm. Ag(Cl, Br), welche in 0,6679 Grm. AgCl verwandelt wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
Cl	35,5	10,43	10,21
2Br	160	46,99	47,17

Chlorotetramminkobaltchromat,

$$Cl.(Co, 4NH_3, OH_2).CrO_4.$$

Die kalt gesättigte Lösung des Chlorids giebt mit Kaliumchromat einen graubraunen, pulvrigen Niederschlag, der sich recht leicht in kaltem Wasser mit olivengrüner Farbe löst. Daher erscheint er nicht in verdünnteren Lösungen (während Chloropurpureokobaltchlorid fast absolut vollständig selbst in Lösungen, die nur 1 Thl. Salz in 600 Thln. Wasser enthalten, gefällt wird) und daher erleidet man beim Auswaschen, selbst mit eiskaltem Wasser, erheblichen Verlust. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in undeutlichen Rosetten von Nadeln, am häufigsten fast nur als Krystallwarzen. So etwa beschreibt Cleve[1]) auch das Chlorotetramminchromchromat, welches er jedoch nicht in reinem Zustand erhielt. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl.

0,4347 Grm. (neben Vitriolöl getr.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2105 Grm. AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
Cl	35,5	11,95	11,98

Die von Vortmann aus heisser Lösung erhaltenen chlorfreien Salze waren sicherlich Roseosalze; jedenfalls gehören sie nicht derselben Salzreihe an wie das Chlorid.

---

[1]) K. Svensk. Vet. Akad. Handl. 6, Nr. 4, S. 17 (1865).

Selbst eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumdichromat fällt nicht die kalt gesättigte Lösung des Chlorids. Wie es sich hiernach mit Vortmann's Bemerkung:[1]) „Versetzt man eine Octamminpurpureolösung mit Kaliumbichromat, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher chlorhaltig ist, die Menge des Chlors ist aber viel zu gering, als dass man veranlasst wäre, hier ein Chloridchromat anzunehmen" — verhält, muss dahingestellt bleiben.

Die zwei Chlorotetramminsalze:
$Cl.[Cr, 4NH_3, OH_2].Cl_2$ und $Cl.[Co, 4NH_3, OH_2].Cl_2$
entsprechen somit in der Zusammensetzung und dem allgemeinen Charakter den zwei Chloropurpureosalzen:
$Cl.[Cr, 4NH_3, NH_3].Cl_2$ und $Cl.[Co, 4NH_3, NH_3].Cl_2$,
nur dass letztere $1NH_3$, erstere dagegen $1OH_2$ enthalten. Auch sonst scheinen die zwei Salzreihen ganz analog zu sein. Indem ich hier ganz von allen den Analogien absehe, welche aus dem Purpureocharakter der beiden Salzreihen folgen, will ich nur Folgendes hervorheben. Die Chloride beider Reihen scheinen vollständig isomorph zu sein und in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren zu können. Die Molekularvolumina sind auch sehr annähernd identisch. Für das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Chlorotetramminchromchlorid habe ich die Dichte $d_{4^0}^{16^0} = 1{,}724$ und 1,725, für das ebenso umkrystallisirte entsprechende Kobaltsalz $d_4^{17{,}5^0} = 1{,}849$, 1,844 und 1,845 gefunden. Früher fand ich für das Chloropurpureochromchlorid[2]) $d_4^{15{,}5^0} = 1{,}687$ und 1,687, für das Chloropurpureokobaltchlorid[3]) $d_4^{15^0} = 1{,}802$ und 1,808. Hieraus folgt als mittleres Molekularvolumen für:

$Cl.(Cr, 4NH_3, OH_2).Cl_2$ 142,1	$Cl.(Co, 4NH_3, OH_2).Cl_2$ 136,2
$Cl.(Cr, 4NH_3, NH_3).Cl_2$ 144,6	$Cl.(Co, 4NH_3, NH_3).Cl_2$ 138,9

Auch die Chlorotetrammin- und die Chloropurpureobromide zeigen genau dieselbe Krystallgestalt wie die Chloride. Die Quecksilberchloriddoppelsalze der Chlorotetrammin- und der Chloropurpureosalze enthalten alle 3 Mol. $HgCl_2$. Die Chlorobromide sind in beiden Reihen löslicher als die Chloride,

---

[1]) Ber. 15, 1894.
[2]) Dies. Journ. [2] 20, 135. [3]) Das. 19, 68.

und die Chlorojodide noch löslicher als die Bromide. Besonders charakteristisch für die Chloropurpureosalze von Kobalt, Chrom und Rhodium sind die schwer löslichen Fluorsiliciumdoppelsalze, welche alle in sehr prägnanten Gestalten auftreten, gewöhnlich in rhomboidalen Tafeln von 72° bis 74°, nämlich: 72,5°—73° (Rh), 73°—73,5° (Cr), 73,75° bis 74,5° (Co). Nun sind allerdings die Chlorotetramin-Fluorsilicate wie fast alle Chlorotetramminsalze weit leichter löslich als die entsprechenden Chloropurpureosalze, aber ich habe doch gefunden, dass sowohl das Chrom- wie das Kobaltsalz darstellbar ist, und dass beide in prachtvollen, scharf ausgebildeten rhomboidalen Tafeln auftreten, deren Gestalt nur durch Messung von der der entsprechenden Chloropurpureosalze zu unterscheiden ist, indem sie nämlich die Winkel 76,5°—77° (Cr) und 77°—77,5° (Co) zeigen. Diese ausgezeichnete Analogie habe ich nicht unterlassen wollen, durch Analyse der Salze zu bestätigen.

Chlorotetramminchrom-Siliciumfluorid,

$$Cl.[Cr, 4NH_3, OH_2].SiF_6.$$

Während schon drittelprocentige, ja noch schwächere Lösungen von Chloropurpureochromchlorid durch gewöhnliche 6—7procentige Fluorsiliciumwasserstoffsäure gefällt werden, bringt diese Säure selbst in 5procent. Lösungen von Chlorotetramminchromchlorid keine Fällung hervor, sodass ich sogar dieses Verhalten zum Trennen der zwei Salze benutzen konnte.[1]) Dagegen wird eine kalt gesättigte Lösung von Chlorotetramminchromchlorid von einer concentrirten, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure angesäuerten Lösung von Fluorsiliciumzink gefällt, unter Abscheidung des prachtvoll glänzenden, carmin- bis carmoisinrothen Doppelsalzes von obiger Gestalt. Das Salz wird mit eiskalter Fluorsiliciumwasserstoffsäure, bis das Filtrat zinkfrei, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Beim Auswaschen erleidet man wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes selbst in der Fluorsiliciumwasserstoffsäure einigen Verlust. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz behält seinen Glanz und verliert nichts bei 100°.

0,4065 Grm. (bei 100° getr.) gaben 61,5 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 17,5° und 763 Mm.

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 113.

0,4797 Grm. (neben Vitriolöl getr.) wurden in warmem Wasser gelöst und nach Zusatz von chlorfreiem Barythydrat erhitzt, bis alles Chrom, Silicium und Fluor abgeschieden waren. Aus dem Filtrat wurden 0,2161 Grm. AgCl erhalten.

		Rechnung:	Gefunden:
4N	56	17,72	17,62
Cl	35,5	11,23	11,15

Chlorotetramminkobalt-Siliciumfluorid,

$$Cl.[Co, 4NH_3, OH_2].SiF_6,$$

wird aus der kalt gesättigten Chloridlösung schon durch reichlichen Zusatz von 6—7 procent. Fluorsiliciumwasserstoffsäure gefällt. Das prachtvoll glänzende, violette Salz von obiger Gestalt wird zuerst mit dem Fällungsmittel, worin es fast ganz unlöslich ist, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen, und neben Vitriolöl getrocknet, wobei es seinen Glanz vollständig behält.

0,3533 Grm. (neben Vitriolöl getr.) ergaben 53 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 16,4° und 757,5 Mm.

0,3885 Grm. (desgl.) lieferten nach Auflösen in warmem Wasser und Behandeln mit chlorfreiem Barythydrat 0,1722 Grm. AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
4N	56	17,36	17,38
Cl	35,5	11,01	10,96

Nach diesen zahlreichen und verschiedenartigen Analogien kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Chlorotetrammin- und Chloropurpureosalze von Chrom und Kobalt analog constituirt sind, nur dass in den ersteren ein divalentes, mit Wasser isomeres Radical OH_2 statt NH_3 in den letzteren auftritt, ganz wie ich es für die Pentamminroseosalze aus deren zahlreichen Analogien mit den Luteosalzen annahm.[1]) Es liegt nun nach meinen früheren Untersuchungen über die Constitution der Purpureosalze[2]) nahe, diese analoge Constitution für die Chloride in folgender Weise zu formuliren:

$$\overset{III}{R}\begin{matrix}.Cl\\.OH_2.Cl\\.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl\end{matrix}$$

Chlorotetramminchlorid

$$\overset{III}{R}\begin{matrix}.Cl\\.NH_3.Cl\\.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl\end{matrix}$$

Chloropurpureochlorid.

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 409.

[2]) Das. [2] 41, 437 f.

Und diese Ansicht gewinnt in hohem Grade an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass ein sehr naher genetischer Zusammenhang zwischen dem Chlorotetramminkobaltchlorid und dem Praseochlorid besteht. Wie Vortmann[1]) gezeigt hat, entsteht ersteres aus dem Praseochlorid durch einfache Wasseraufnahme (Kochen mit verdünnter Salzsäure) und geht umgekehrt durch wasserentziehende Mittel (Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und vorsichtiger Zusatz von concentrirter Salzsäure unter Abkühlen) in Praseochlorid über. Hierdurch werden obige Constitutionsformeln von einer neuen Seite bestätigt. Denn das Praseochlorid kann, nach meinen Untersuchungen über die Aethylendiamminpraseosalze[2]), nur die Constitutionsformel

.Cl
Co.Cl
.a.a.a.a.Cl

haben.

Hierzu kommt noch, dass, wie ich jetzt zeigen will, das Chlorotetramminkobaltchlorid in sehr naher genetischer Beziehung zum Chloropurpureokobaltchlorid steht. Nicht nur lässt sich letzteres quantitativ aus Chlorotetramminchlorid durch Einführen von 1 Mol. NH_3 statt $1OH_2$ darstellen, sondern auch der umgekehrte Process lässt sich annähernd quantitativ ausführen.

Erhitzt man Chlorotetramminkobaltchlorid mit wenig Ammoniak im Wasserbade, am besten unter Zusatz von Salmiak, um Zersetzungen möglichst vorzubeugen, so geht es glatt in gewöhnliches basisches Pentamminroseochlorid über, welches bei starkem Uebersättigen mit Salzsäure und Erhitzen im Wasserbade fast die theoretische Menge Chloropurpureochlorid liefert, und dieses ist durch alle Reactionen leicht zu identificiren.

0,5669 Grm. Chlorotetramminkobaltchlorid (bei 100° getr.) wurden mit 30 Ccm. Wasser, 5 Grm. reinem Salmiak und wenig verdünntem Ammoniak im Wasserbade erhitzt, dann, nachdem die Flüssigkeit die Farbe des basischen Pentamminroseochlorids angenommen, mit 30—40 Ccm. conc. Salzsäure versetzt und eine halbe Stunde im Wasserbade weiter erhitzt. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte wurde filtrirt, mit halbverdünnter Salzsäure salmiakfrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen, an der Luft und dann bei 100° getrocknet. So wurden 0,5480 Grm. Chloropurpureochlorid erhalten, d. h. 97,1 % der berechneten Menge.

[1]) Ber 10, 1453.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 20.

Wird das Chlorotetramminkobaltchlorid ohne Salmiak nur mit Wasser und wenig Ammoniak erhitzt und die Flüssigkeit dann nach Erkalten mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt, so fällt gewöhnliches Pentammin-roseobromid krystallinisch nieder, durch alle Reactionen identificirbar.

Wird umgekehrt Chloropurpureokobaltchlorid durch überschüssiges Silbercarbonat in der von mir früher angegebenen Weise[1]) in Roseocarbonat verwandelt, und die Lösung letzteren Salzes auf dem Wasserbade, unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, um Zersetzungen vorzubeugen, bis auf 75 Ccm. eingedampft, dann mit 100 Ccm. halbverdünnter und 100 Ccm. concentrirter Salzsäure versetzt, über einer Flamme erwärmt, bis die Flüssigkeit violett geworden und Krystalle abzuscheiden beginnt, so erhält man Chlorotetramminkobaltchlorid (mit ein wenig Praseochlorid vermischt) in reichlicher Menge. Aus 5 Grm. Chloropurpureochlorid wurden 4,20 Grm. Chlorotetramminchlorid erhalten, d. h. 84 % der berechneten Menge.

Aus diesen Versuchen folgt von Neuem, dass in dem Chloropurpureochlorid, $Cl.[Co,5\,NH_3].Cl_2$, eine von den 5 Ammoniakgruppen anders als die 4 übrigen gestellt ist, und meine früher aufgestellte Constitutionsformel für dieses Salz gewinnt dadurch im hohem Grade an Wahrscheinlichkeit. Ausserdem wird aber durch obige Versuche so direct wie nur möglich bewiesen, dass wenn man im Chlorotetramminchlorid OH_2 durch NH_3 ersetzt, Chloropurpureochlorid entsteht, und umgekehrt, dass man in dem letzteren Salz $1\,NH_3$ durch OH_2 ersetzen und dadurch Chlorotetramminchlorid erhalten kann.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, d. 11. Mai 1890.

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 236; **31**, 85.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXVII. Ueber die Halogenalkylate von o-Oxychinolin und p-Oxychinolin;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

In den Sitzungsberichten der Akademie der Wissensch. in Wien[1]) haben vor einiger Zeit Lippmann und Fleissner eine Untersuchung über die Einwirkung von Jodmethyl auf o-Oxychinolin mitgetheilt, nach welcher sie es für bewiesen erachten, dass diese Reaction nicht in Gestalt einer einfachen Addition verläuft, sondern in complicirterer Weise vor sich gehen, nämlich zu einem Produkt führen soll, welches als eine molekulare Verbindung von:

Methoxychinolin-jodhydrat + Oxychinolin-jodmethylat

$C_9H_6(OCH_3)N.HJ + C_9H_6(OH)N.CH_3J$

angesprochen wird. — Zu dieser eigenthümlichen Ansicht, wonach die in schönen gelben, wasserhaltigen Prismen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung des einfachen Oxychinolinjodmethylates durch zwei ganz verschiedene, neben einander verlaufende Processe gebildet werden soll, sind die Verfasser offenbar durch die Beobachtung geführt worden, dass dieser Verbindung durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte nur die Hälfte ihres Jodgehaltes entzogen wird, unter Bildung eines in rothen Krystallen anschiessenden, jodhaltigen Derivates, welches nach den ausgeführten Analysen der Zusammensetzung:

$C_{20}H_{19}N_2O_2J$

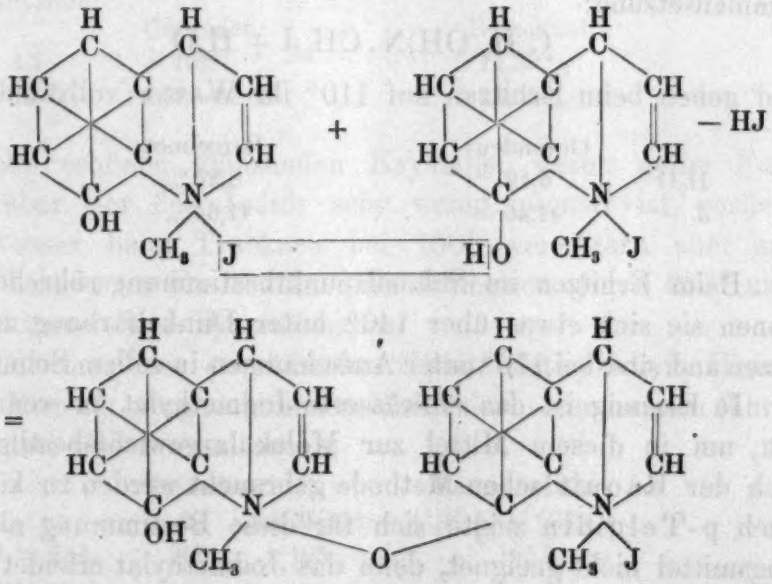
entspricht, also zweifellos auf 1 At. Jod, 2 Methylreste und den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt von 2 Mol. Oxychinolin enthält. Erst durch Kochen mit concentrirtem Kali[2]), oder durch Behandeln mit Silberoxyd wird dieser (salz-

[1]) Math. naturw. Classe, 98, Abth. IIb. S. 656ff.

[2]) Die von Lippmann und Fleissner S. 658 ihrer Abhandlung gemachte Bemerkung „während das zweite Jodatom nur durch Silber-

artigen?) Verbindung ebenso, wie dem ursprünglichen Jodmethylat alles Jod vollständig entzogen.

Während nun für die ursprünglich entstandene Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung eines einfachen Additionsproduktes von 1 Oxychinolin + 1 Jodmethyl ergeben hat, gar nicht einzusehen ist, in welcher Weise die von Lippmann und Fleissner in ihr supponirten beiden verschiedenartigen Bestandtheile zu einem chemischen Molekül zusammengehalten sein sollen oder können; folgert sich für die Einwirkung von kalter Kalilauge aus der Umsetzung von einem Molekül Kalihydrat mit zwei Molekülen Oxychinolinjodmethylat eine intermediäre, halbentjodete Verbindung als einheitliches Molekül leicht in der Art, dass aus dem einen Molekül des Jodmethylates das Jodatom mit dem Hydroxylwasserstoff des zweiten Moleküls zusammentritt, während die beiden Reste der zwei Jodmethylatmoleküle nach folgendem Schema sich zu einer salzartigen Verbindung vereinigen:



Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Zersetzung von Halogenalkylaten des Chinolins durch Alkalien bei Gegenwart von Alkoholen wiederholt zu machen Gelegenheit hatten, aus denen hervorgeht, dass die bei diesen Reactionen ent-

oxyd eliminirt werden kann" beruht wohl auf einem Versehen. Vergl. auch a. a. O. S. 659.

stehenden Basen mit den Alkoholen krystallisirende Verbindungen bilden, schien uns diese hier ausgesprochene Auffassung der von Lippmann und Fleissner beschriebenen Oxychinolinderivate die richtige zu sein, und in der That haben die von uns ausgeführten, im Folgenden kurz beschriebenen Versuche diese unsere Voraussetzung direct bewiesen.

Zunächst schien es uns wünschenswerth, die Einwirkung von Jodmethyl auf o-Oxychinolin ohne Gegenwart von Methylalkohol zu studiren. Es genügt, das Gemisch von molekularen Mengen der beiden Substanzen im geschlossenen Rohr einige Stunden im Wasserbad zu erhitzen, um die vollständige Vereinigung zu erreichen. Die nach dem Erkalten festgewordene, krystallinische, gelbe Reactionsmasse löst sich leicht in Wasser, und diese Lösung liefert die von Lippmann und Fleissner beschriebenen, bald mehr prismatischen, bald tafelförmigen, glänzenden, gelben Krystalle. Dieselben entsprechen der Zusammensetzung:

$$C_9H_6(OH)N.CH_3J + H_2O$$

und geben beim Erhitzen auf 110° ihr Wasser vollständig ab.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	6,12	5,97 %
J	41,40	41,64 „

Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen beginnen sie sich etwas über 140° unter Dunkelfärbung zu zersetzen und sind bei 170° unter Aufschäumen in vollem Schmelzen.

In Eisessig ist das entwässerte Jodmethylat zu wenig löslich, um in diesem Mittel zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode gebraucht werden zu können. Auch p-Toluidin zeigte sich für diese Bestimmung als Lösungsmittel nicht geeignet, denn das Jodmethylat erleidet beim Zusammenkommen mit dieser Base offenbar eine Veränderung, die sich durch Eintreten einer intensivrothen Färbung kennzeichnet, — und ausserdem waren die bei wiederholten Versuchen beobachteten Depressionen auffallend gering und untereinander erheblich differirend, sodass in dieser Richtung die Molekulargrössebestimmung des Jodides aufgegeben werden musste.

Dagegen haben wir die Jodverbindung durch Umsetzung mit frischgefälltem Chlorsilber in der üblichen Weise in das Chlormethylat übergeführt und für dieses die Molekulargrösse nach der Raoult'schen Methode mittelst Eisessig nachweisen können. Auch Lippmann und Fleissner haben diese Umsetzung der Jodverbindung durch Chlorsilber, wie sie sich ausdrücken, in das „correspondirende salzsaure Salz" ausgeführt, beschreiben aber die erhaltene Chlorverbindung, der sie die Zusammensetzung:

$$C_9H_6N.CH_3O.HCl + C_9H_7NOCH_3Cl + 5H_2O$$

zuschreiben, als aus rothen Kryställchen bestehend. Nach unserem Befund muss hier in den Angaben Lippmann's[1]) ein Versehen vorliegen, denn das durch Umsetzung mit Chlorsilber aus dem Jodid entstehende o-Oxychinolinchlormethylat bildet hellgelbe, in Wasser leichtlösliche Krystalle — Nadeln oder platte Prismen — welche der Zusammensetzung:

$$C_9H_6(OH)N.CH_3Cl + 2H_2O$$

entsprechen.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	15,21	15,33 %
H_2O	14,77—15,65	15,55 „

Die schönen glänzenden Krystalle, deren gelbe Farbe gegenüber der des Jodids sehr wenig intensiv ist, verlieren ihr Wasser beim Trocknen bei 100°, verwittern aber auch beim Liegen im Exsiccator. Sie schmelzen gegen 260° unter Aufschäumen und Braunfärbung.

Die mit dem entwässerten Chlormethylat in Eisessig nach Raoult vorgenommenen Molekularbestimmungen führten sich glatt und normal aus:

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel:	$C_9H_7NO.CH_3Cl$:
Mol. =	186	200	193	195,5

[1]) Auch in den Analysenzahlen, die für diese Verbindung von Lippmann und Fleissner angegeben sind, muss ein Irrthum vorliegen, denn für eine Verbindung der von ihnen angenommenen Zusammensetzung berechnen sich nicht

18,15 % Cl und 19,12 % H_2O,

wie sie anführen, sondern 14,8 % Cl und 18,71 % H_2O. — Merkwürdiger Weise ist der von ihnen mit der wasserhaltigen Substanz gefundene Chlorgehalt genau der Gehalt des entwässerten Chlormethylates.

Das aus dem hellgelben Chlormethylat dargestellte Platindoppelsalz: $(C_9H_7NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ stimmt in jeder Hinsicht mit den Angaben von Lippmann und Fleissner überein. Es ist identisch mit den Platindoppelsalzen, welche man erhält, wenn nach der Zersetzung des Chlormethylates durch Kali, oder dieses wie des Jodmethylates durch Silberoxyd, die dabei entstandenen Zersetzungsprodukte in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt werden. — Das Platindoppelsalz fällt dabei als schwerer, krystallinischer, orangerother Niederschlag, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und löst sich noch leichter in kochendem Weingeist auf. Aus diesen Lösungen krystallisirt es unverändert in kleinen röthlichen Prismen, die gleichfalls 2 Mol. Wasser enthalten und nach dem Entwässern beim weiteren Erhitzen gegen 250° Zersetzung erleiden.

Durch Kalihydrat oder Ammoniak in der Kälte wird das Jodmethylat nach dem S. 223 gegebenen Schema zerlegt, indem aus 2 Mol. desselben durch 1 Mol. Alkali 1 Mol. Jodwasserstoff entzogen wird, und wenn die genau berechnete Menge Alkali angewendet wird, so krystallisirt aus der Reactionsflüssigkeit die Verbindung:

$HO.C_9H_6N.CH_3—O.C_9H_6N.CH_3J$, direct in Form von schönen rothen Nadeln heraus, während bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali oder Ammoniak eine rothe Lösung entsteht, aus der erst bei genauem Neutralisiren dieses Ueberschusses mit einer Säure dieselbe Verbindung sich ausscheidet.

	Gefunden:	Ber. für $C_{20}H_{19}N_2O_2J$:
J	28,35	28,47 %

Den Angaben von Lippmann und Fleissner betreffs der Eigenschaften dieses rothen Jodids sei folgendes hinzugefügt:

Beim Erhitzen fangen die rothen Krystalle gegen 215° an, Zersetzung zu erleiden.

Löst man das rothe Jodid in Jodwasserstoffsäure auf, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der beim Eindampfen in quantitativer Ausbeute das ursprüngliche gelbe Jodmethylat wieder erhalten wird. — Auch in Salzsäure löst sich das

Jodid unter Umschlagen der rothen Farbe zu einem intensiven Gelb leicht auf. Nach dem Eindampfen dieser Lösung zur Krystallisation aber wird nicht, wie man, wenn die Auffassungsweise von Lippmann und Fleissner richtig wäre, erwarten müsste, das salzsaure Salz dieses rothen Jodides, also eine neue Verbindung, die ein Atom Jod und ein Atom Chlor enthält, erhalten, sondern es krystallisirt zuerst das schwerer lösliche Oxychinolinjodmethylat heraus und aus der Mutterlauge erhält man, genau dem molekularen Verhältniss entsprechend, das oben beschriebene Chlormethylat[1]), so dass offenbar durch Einwirkung der Säure das Molekül des rothen Jodids wieder in 2 Thle. von je der ursprünglichen einfachen Molekulargrösse zerlegt wird, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$HO.C_9H_6N.CH_3.O.C_9H_6N.CH_3J + ClH = HO.C_9H_6N.CH_3Cl + HO.C_9H_6N.CH_3J.$$

Analog dieser Umsetzung muss beim Zersetzen des rothen Jodides mit Eisessig neben dem sofort auskrystallisirendem gelben Jodmethylat ein

Acetmethylat der Formel: $HO.C_9H_6N.CH_3.OCO.CH_3$ gebildet werden. Wir haben diese Verbindung bisher noch nicht isoliren können, beabsichtigen aber ihre Untersuchung zu verfolgen, namentlich bezüglich der durch Alkalien aus ihr entstehenden Derivate.

Nach den Angaben von Lippmann und Fleissner soll aus dem rothen Jodid durch Einwirkung von Jodmethyl eine einheitliche neue Verbindung erhalten werden, welche die genannten Forscher als das Jodmethylat des Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylates mit der Formel:

$$C_{21}H_{22}N_2O_2J_2 + 2H_2O$$

beschreiben.

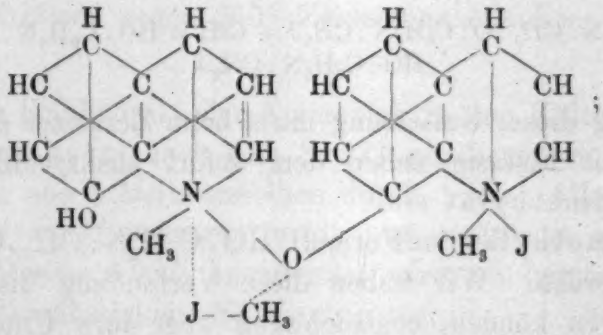
Mit der Prüfung dieser Angabe auf ihre Richtigkeit ist nun direct der Weg gegeben, um absolut sicher zu entscheiden, ob die von Lippmann und Fleissner für die Zusammensetzung des aus Oxychinolin und Jodmethyl entstehenden Ad-

[1]) Auch mit dem auf diesem Wege erhaltenen Chlormethylat hat Dr. Howitz die Molekularbestimmung nach Raoult ausgeführt, und das Mol. = 194 gefunden (ber. 195,5).

ditionsproduktes aufgestellte Annahme die richtige sei, oder ob die von uns gegebene Auffassung dieses Additionsproduktes als des einfachen Oxychinolinjodmethylats der Wahrheit entspricht. — Denn nach der von uns für das rothe Jodid aufgestellten Constitution und seiner sich danach ableitenden Beziehung zum Oxychinolinjodmethylat kann das rothe Jodid mit Jodmethyl eine einheitliche additionelle Verbindung gar nicht mehr bilden, sondern muss, wenn es mit Jodmethyl additionell reagirt, bei dieser Reaction in zwei Produkte zerfallen, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$HO.C_9H_6N.CH_3.O.C_9H_6N.CH_3J + CH_3.J = HO.C_9H_6N.CH_3J + CH_3O.C_9H_6N.CH_3J$$

oder nach dem Schema:



Das heisst: Es muss als Produkt der Reaction ein Gemisch nach gleichen Molekülen von Oxychinolinjodmethylat und Methoxychinolinjodmethylat erhalten werden: Und das ist in der That, wie unsere Versuche zur Evidenz ergeben haben, der Fall.

Um in dieser Hinsicht jeden Zweifel von vornherein sicher auszuschliessen, haben wir zunächst aus o-Methoxychinolin das Jodmethylat dargestellt und dieses, soweit seine Kenntniss zu seiner Identificirung nöthig ist, studirt.

Was die Darstellung des Methylesters des o-Oxychinolines anbetrifft, so behalten wir uns ausführliche Angaben darüber für einen besonderen Aufsatz über die Veresterung der verschiedenen Oxychinoline vor, da diese Reactionen wegen ihrer Bedeutung für die theoretischen Beziehungen dieser Verbindungen zu den Naphtolen ein besonderes Interesse haben. Durch mehrstündiges Erhitzen des

o-Methoxychinolins mit Jodmethyl in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade wird das

o-Methoxychinolinjodmethylat leicht in guter Ausbeute erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in hellgelben glänzenden Blättchen, welche entsprechend der Formel:

$$CH_3O.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$$

zusammengesetzt sind.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	5,54	5,64 %
J	39,92	39,81 „.

Die Krystalle verlieren ihr Wasser bei 100°, beginnen beim weiteren Erhitzen schon bei 120° sich roth zu färben und schmelzen bei 160° unter vollständiger Zersetzung und lebhaftem Schäumen.

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung dieses Methoxychinolinjodmethylates mit Kali oder Ammoniak tritt unter ähnlichen Umständen in der Kälte, unter denen das Jodmethylat des o-Oxychinolins das rothe Jodid bildet, eine Rothfärbung nicht ein, und eine Zersetzung erfolgt überhaupt erst beim Erwärmen. Allerdings kann bei Anwendung sehr concentrirter Kalilauge auch schon in der Kälte unter Umständen die Ausscheidung von gelben Krystallen eintreten, allein dieser Vorgang scheint ähnlich, wie das früher schon bei verschiedenen Halogenalkylaten anderer Basen beobachtet worden ist, zunächst nur in einer Aussalzung des unveränderten Jodmethylates aus der Lösung zu bestehen. — Nähere Angaben hierüber müssen wir uns noch vorbehalten; aber soviel steht jedenfalls fest, dass sich das Methoxychinolinmethyljodid in seinem Verhalten gegen Kali und Ammoniak wesentlich und in unverkennbarer Weise vom o-Oxychinolinjodmethylat unterscheidet. Ebenso ist es in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als letzteres.

Für die Umsetzung des rothen Jodids mit Jodmethyl haben wir das Gemisch beider im molekularen Verhältniss einige Zeit im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten durchaus krystallinische gelbe Reactionsmasse wurde in kochendem Wasser aufgenommen, und die Lösung nach der Behandlung mit Thierkohle zur fractionirten

Krystallisation gebracht. — Die zuerst sich ausscheidenden Krystalle bestanden aus citronengelben Tafeln, theilweise zu Gruppen vereinigt. Nach dem Trocknen zeigten sie beim Erhitzen die Zersetzungserscheinungen des o-Oxychinolinjodmethylates, indem sie etwa bei 140° anfingen sich zu zersetzen und bei 170° in vollem schäumendem Schmelzen sich befanden. Ebenso gab diese erste Krystallisation beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit Ammoniak sofort die charakteristische Rothfärbung und lieferte dabei das oben beschriebene rothe Jodid; endlich lässt auch die mit dieser Krystallfraction ausgeführte Jodbestimmung keinen Zweifel, dass in ihr das reine o-Oxychinolinjodmethylat der Formel:

$$HO.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$$

vorliegt.

		Gefunden:	Berechnet:
wasserhalt. Subst.	J	41,77	41,64 %
wasserfreie „	J	44,30	44,25 „ .

Aus der von den beschriebenen Krystallen getrennten Mutterlauge wurde eine zweite Krystallisation in kleinen gelben Kryställchen erhalten, die sich durch ihr Aeusseres sowohl, wie durch ihre Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen und durch ihre Rothfärbung beim Zusammenkommen mit Alkalien als wesentlich aus demselben o-Oxychinolinjodmethylat bestehend kennzeichnete, deren Jodbestimmung (gefunden 43,7% anstatt 44,25% J für die entwässerten Krystalle) jedoch schon die Verunreinigung dieser Fraction durch eine jodärmere Substanz deutlich anzeigte.

Bei der dritten Krystallisation trat diese Erscheinung noch entschiedener hervor, denn die allerdings nur in verhältnissmässig geringer Menge erhaltenen gelben Krystalle waren unter dem Mikroskop als nicht einheitlich zu constatiren und ergaben bei der Jodbestimmung einen Jodgehalt, welcher einem Gemenge von nahezu gleichen Molekülen Oxychinolinjodmethylat und Methoxychinolinjodmethylat entsprach:

Gefunden:		Berechnet für $HO.C_9H_6N.CH_3J + H_2O + CH_3O.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$:
J	40,71	40,73 % .

Auf das wasserfreie Gemenge umgerechnet, entspricht dieser Analysenbefund einem Gehalt von 43,19% J, und man sieht, das ist genau der Gehalt der von Lippmann und Fleissner aus ihrer Analyse (43,48% J) abgeleiteten Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2$.

Als endlich die letzte Mutterlauge (von der dritten Fraction) zur Krystallisation gebracht wurde, da liess sich schon die nun noch vorhandene, viel leichter lösliche Substanz als solche an der langsamen Art ihrer Ausscheidung beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure erkennen. Die so erhaltenen, aber sehr allmählich ausgeschiedenen Krystalle bestanden aus hellgelben, glänzenden Blättchen, die nach dem Abpressen, auch ohne weitere Reinigung, als o-Methoxychinolinjodmethylat mit aller Sicherheit constatirt werden konnten. Die Krystalle beginnen bei 120° unter eintretender Dunkelfärbung sich zu zersetzen, während vollständiges Schmelzen etwa bei 160° eintritt. Ihre wässrige Lösung zeigt auf Zusatz von Kali oder Ammoniak kaum mehr röthliche Färbung; eine Ausscheidung des rothen Jodids ist nicht zu erhalten. — Die Jodbestimmung der nicht entwässerten Krystalle endlich ergab folgendes Resultat:

	Gefunden:	Ber. für $CH_3O.C_9H_6N.CH_3J+H_2O$:
J	39,92	39,81 %.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen, die wohl unwiderleglich den Beweis liefern, dass die Addition der Halogenalkyle zu o-Oxychinolin in durchaus normaler, einfacher Weise erfolgt, haben wir auch die Halogenalkylate des p-Oxychinolins zu untersuchen begonnen.

Das p-Oxychinolinjodmethylat bildet sich leicht durch mehrstündiges Erhitzen der molekularen Mischung von Jodmethyl und Oxychinolin im geschlossenen Gefäss bei Wasserbadtemperatur. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Verbindung in röthlich gelben Prismen oder Säulen, die 1 Mol. Wasser enthalten, und beim Erhitzen, nachdem sie ihren Wassergehalt bei 100° abgegeben haben, bei 225°—230° sich zu zersetzen anfangen.

	Gefunden:	Ber. für $HO.C_9H_6N.CH_3J+H_2O$:
H_2O	5,73	5,97 %
J	41,78	41,64 „.

Aus kochendem absolutem Alkohol erhält man das Jodmethylat in wasserfreien Krystallen in Form grünlichgelber Blättchen:

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_{10}NOJ$:
J	44,35	44,25 %.

Das p-Oxychinolinchlormethylat, aus dem entsprechenden Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grossen gelblichgefärbten Säulen und Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten:

	Gefunden [1]):	Ber. für $HO.C_9H_6N.CH_3Cl+H_2O$:
H_2O	8,42	8,43 %
Cl	16,42	16,62 „.

Beide Alkylate zeigen gegen Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als wie es oben für die entsprechenden Derivate des o-Oxychinolins beschrieben ist. — Aus dem Jodmethylat des p-Oxychinolins erhält man durch Kali z. B. nicht eine, dem oben beschriebenen rothen Jodid analoge, intermediäre, noch jodhaltige Verbindung, sondern auch schon durch Ammoniak wird diesem Jodmethylat der ganze Jodgehalt entzogen. Dabei entsteht ein jodfreies Methylderivat des p-Oxychinolins, welches sich mit Basen wie mit Säuren verbindet, und daher schwer im reinen Zustand darzustellen ist.

Die neue Verbindung krystallisirt in gelben Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, löst sich dagegen in Aether, Chloroform etc. nicht auf, so dass schon ihre Isolirung vom Jodammonium mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Genauere Angaben behalten wir uns vor; ebenso über die Untersuchungen, mit welchen wir betreffs der Halogenalkylate des p-Methoxychinolins etc. gegenwärtig beschäftigt sind.

[1]) Für das wasserfreie Salz: gef. Cl = 17,94 % — ber. Cl = 18,16 %.

LXVIII. Ueber gebromte Derivate des Chinolins;

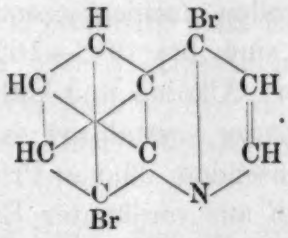
von

Ad. Claus und Ad. Welter.

(II. Mittheilung.)

Im Anschluss an unsere früheren Untersuchungen (dies. Journ. [2] 40, 387 ff.) beschreiben wir zunächst das dort (S. 395) angekündigte letzte, ein γ-ständiges Bromatom enthaltende, Dibromchinolin als

X. o-γ-Dibromchinolin:



Zu seiner Darstellung wurde vom o-Bromchinolin ausgegangen, welches zunächst in das schon von Claus und Tornier[1]) angegebene Hydrobromatdibromid nach der bekannten Methode übergeführt wurde. — Dasselbe

$$C_9H_6BrN . HBr . Br_2$$

bildet eine rothe krystallinische Masse, welche sich unter dem Mikroskop als aus vierseitigen Prismen und Tafeln bestehend erkennen lässt, im Ganzen leicht zersetzlich ist und an der Luft Brom abgiebt. Auf Thontellern schnell getrocknet, beginnt das Präparat beim Erhitzen ungefähr bei 70° unter Zersetzung zu schmelzen.

Das vom Chloroform durch Absaugen befreite Additionsprodukt wurde in einer Retorte mit gekühlter Vorlage auf 200° erhitzt, bis die Bildung von Bromwasserstoffsäure nachgelassen hatte, die je nach der angewandten Menge 4—6 Stunden dauert.

Ein Gemisch von bromwasserstoffsauren Salzen mit den freien Bromchinolinen sublimirt alsdann in prachtvollen Nadeln in den Hals des Gefässes hinein. Man zerreibt den ganzen

[1]) Ber. 20, 2877.

Kolbeninhalt gut und zieht die durch Ammoniak frei gemachten Bromchinoline mit Aether aus. Durch öfteres Umkrystallisiren gelangt man so zu einem Präparat, welches den Schmelzpunkt 100° zeigt.

Reiner und besser erhält man dieses jedoch, wenn man den Kolbeninhalt mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Durch fractionirtes Ausfällen aus der chlorwasserstoffsauren Lösung wird dann auf bekannte Weise das Dibromchinolin aus dem Gemisch von Monobromchinolin und den in geringer Menge entstandenen höher bromirten Chinolinen getrennt.

Das so erhaltene o-γ-Dibromchinolin krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln, welche, wenn sie absolut rein sind, bei 101°—102° (uncorr.) schmelzen.

Es ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt es unverändert als freie Base in schönen, glänzenden, dünnen Prismen. Dieselben Nadeln erhält man auch aus verdünnter Essigsäure.

Mit Wasserdämpfen ist das o-γ-Dibromchinolin leicht flüchtig und sublimirt unzersetzt.

Eine Brombestimmung ergab die Formel:

$$C_9H_5Br_2N.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,75	55,3 %.

Dem Schmelzpunkte nach stimmt dieses Dibromchinolin mit dem o-p-Dibromchinolin (101°) nahezu überein. Um seine Verschiedenheit von letzterem sicher festzustellen, wurden von beiden Dibromchinolinen die Salze und die Nitroprodukte aufs sorgfältigste verglichen. Alle Derivate sind nun so verschieden, dass eine Identität absolut ausgeschlossen ist. Da also das aus dem o-Bromchinolin erhaltene Bibromchinolin weder mit dem o-m- noch mit dem o-p-, noch mit dem o-a-Dibromchinolin identisch ist, da sämmtlichen Reactionen gemäss ferner die α-Stellung für das zweite Bromatom, und nach allen Erfahrungen ebenso die β-Stellung ausgeschlossen ist, so ist unzweifelhaft auch hier wieder, den früheren analogen Fällen entsprechend, die Bromirung in der γ-Stellung erfolgt, und daher ist dieses Dibromchinolin als die o-γ-Verbindung zu bezeichnen.

Salzsaures Salz des o-γ-Dibromchinolins:

$C_9H_5Br_2N \cdot HCl$.

Löst man die Base in möglichst wenig heisser koncentrirter Salzsäure auf, in welcher sie sehr leicht löslich ist, so krystallisirt nach einiger Zeit das salzsaure Salz in grossen, derben, gut ausgebildeten vierseitigen Prismen aus, welche messbar sind, jedoch beim Liegen an der Luft verwittern. Dieses Salz ist ziemlich beständig, es wird durch verdünnte Säuren nicht zersetzt, sofort jedoch durch Wasser oder Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 141°—142° (uncorr).

Schwefelsaures Salz des o-γ-Dibromchinolins. Wenn man die Base in nicht allzu concentrirter heisser Schwefelsäure löst, so krystallisirt beim Erkalten das schwefelsaure Salz in kleinen derben Kryställchen aus, welche bei 206° schmelzen. An der Luft werden sie bald trübe und zersetzen sich allmählich. Durch Wasser und Alkohol werden sie zersetzt.

Das chromsaure Salz, welches am besten durch Auflösen der Base in heisser Schwefelsäure und Zusatz von doppelt chromsaurem Kali erhalten wird, zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, es krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten, rothen Kryställchen, welche bei 158° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen. — Das salpetersaure Salz ist durch seine Leichtlöslichkeit charakteristisch.

Platindoppelsalz des o-γ-Dibromchinolins. Dasselbe entsteht, indem man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung des o-γ-Dibromchinolins Platinchlorid setzt. Je nach der Concentration der Lösung fällt es entweder sofort oder nach einiger Zeit aus. Aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, bildet es längliche vierseitige rhombische Tafeln und Prismen, welche ziemlich schwer löslich sind. Bis gegen 280° hält es sich unzersetzt, färbt sich jedoch dann unter Zersetzen schwarz. Durch Wasser und Alkohol wird es zersetzt.

Eine Platinbestimmung rechtfertigte die Formel:

$(C_9H_5Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	19,7 %.

Nitro-o-γ-Dibromchinolin.

Concentrirte Salpetersäure löst das o-γ-Dibromchinolin auf, lässt es aber in der Kälte und auch in der Wärme unverändert; durch Wasser fällt aus der Lösung in Salpetersäure immer die unveränderte Base vom Schmelzp. 101° wieder aus. Löst man dagegen das o-γ-Dibromchinolin in der 5—10fachen Menge Salpeter-Schwefelsäure, so nitrirt es sich. Beim Zusatz von Wasser fallen weisse Flocken aus, welche in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung schöne, glänzende, lange gelbe Nadeln aus, welche das reine Nitro-o-γ-Dibromchinolin darstellen.

Eine Brombestimmung[1]) stimmt auf die Formel:

$C_9H_4Br_2NO_2N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	48,19	48,28 %.

Das Nitro-o-γ-Dibromchinolin ist in Alkohol sehr schwer, in Aether, Chloroform und in concentrirten Mineralsäuren leicht löslich. Aus letzteren krystallisirt es unverändert aus.

Setzt man zu einer Lösung in concentrirter Salzsäure Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz des Nitroproduktes aus. Dasselbe ist in heisser koncentrirter Salzsäure löslich und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in kurzen, derben, sechsseitigen Prismen aus. Ueber 250° erhitzt bräunt es sich und wird in der Nähe von 280° schwarz unter Zersetzung.

Reducirt man das Nitroprodukt in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür, so erhält man, nachdem man die Reactionsflüssigkeit vom Alkohol befreit und alkalisch gemacht hat, durch Ausschütteln mit Aether das

Amido-o-γ-Dibromchinolin.

Dasselbe ist jedoch auf diese Weise schwer krystallisirt

[1]) Die Brombestimmung wurde nach Carius gemacht, dabei zeigte sich, dass die Substanz bei 230° kaum oxydirt worden war. Man muss schon 8—10 Stunden auf 250°—280° erhitzen, um die Substanz völlig zu zerstören.

zu erhalten, man verfährt besser, die Reduction mit Zinkstaub und etwas Essigsäure bei Wasserbadtemperatur vorzunehmen, alkalisch zu machen und dann mit Wasserdampf zu destilliren. Beim Erkalten der überdestillirten Wassermassen scheidet sich das Amidoprodukt in kleinen, farblosen Nädelchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in der Nähe von 170° schmelzen. Das Amido-o-γ-Dibromchinolin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, in Mineralsäuren und sogar in heissem Wasser leicht löslich. Mit Salzsäuredämpfen färbt es sich intensiv roth.

Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, rothen Nadeln, welche bei 214°—215° schmelzen. — Das Platindoppelsalz ist schwer löslich und krystallisirt in schönen, gelben Nädelchen.

Die Untersuchung dieser Verbindungen, vor Allem die Ueberführung in das entsprechende Tribromchinolin u. s. w., wird fortgesetzt.

Bemerkenswerth für das o-γ-Dibromchinolin ist noch das eigenthümliche Verhalten dieser Base gegen Jodmethyl. Leider können wir bis jetzt darüber noch keine bestimmten Angaben machen. Eine Addition scheint, wenn sie überhaupt stattfindet, schwer und nur unter bestimmten Bedingungen vor sich zu gehen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. — Uebrigens sind wir noch auf einem andern Weg zu dem nämlichen o-γ-Dibromchinolin gelangt, nämlich durch Bromirung des o-Nitrochinolins.

Das o-Nitrochinolin, welches durch Nitriren von Chinolin nach der Methode von Claus und Cramer[1]) erhalten worden war, wurde in wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne verdampft. Auf Zusatz von 2 Mol. Brom bildete sich alsdann das

bromwasserstoffsaure o-Nitrochinolindibromid.

Dieses wurde 4—6 Stunden in einem Kolben auf 200° erhitzt, danach die ganze Reactionsmasse mit Natronlauge versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die übergehenden weissen Flocken wurden abfiltrirt und in Salz-

[1]) Ber. 18, 1243.

säure gelöst. Auf Zusatz von etwas Wasser schieden sich alsdann zunächst weisse Flocken aus, welche grösstentheils aus höher bromirten Chinolinen bestehen. Auf ferneren Zusatz von Wasser fällt alsdann ein einheitliches Produkt aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 101° zeigt. Wider Erwarten stellte es nicht das γ-Brom-o-Nitrochinolin dar, sondern die nähere Untersuchung und Analyse ergab, dass ein Dibromchinolin entstanden ist.

	Ber. für C_9H_5BrN:	Gefunden:
Br	55,75	55,23 %.

Eine Platinbestimmung des aus dem Bibromchinolin gewonnenen Platindoppelsalzes ergab die Formel:

$$(C_9H_5Br_2N \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	20,2 %.

Eine genaue Untersuchung der Derivate bewies dann definitiv, dass dieses Dibromchinolin mit dem o-γ-Dibromchinolin identisch ist. Die Nitrogruppe ist also durch Brom ersetzt worden und die zweite Bromirung ist auch dieses Mal wieder in der γ-Stellung erfolgt.

Von den 21 isomeren Dibromchinolinen sind nunmehr 10 bekannt und es fehlen daher noch 11, nämlich alle diejenigen Dibromchinoline, welche ein Bromatom in α- oder in β-Stellung haben.

Um zu den ersteren zu gelangen, ist unzweifelhaft der einfachste und sicherste Weg der, durch Addition von unterchloriger Säure zu den Monobromchinolinen zunächst die Monobromcarbostyrile darzustellen, und diese dann durch Destillation mit Bromphosphor in die entsprechenden Bibromverbindungen zu verwandeln.

Auf diese Weise haben wir bereits die 5 Dibromchinoline (nur das α-β-Dibromchinolin fehlt noch) dargestellt und werden dieselben nächstens im Einzelnen beschreiben.

Genau untersucht ist bis jetzt:

p-Bromcarbostyril (Schmelzp. 266°), aus welchem das

p-α-Dibromchinolin (Schmelzp. 165°—166°) gewonnen wurde, ferner das

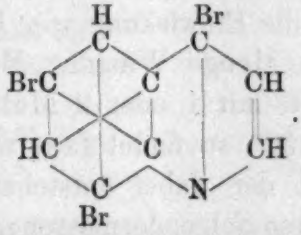
m-Bromcarbostyril (Schmelzp. 288°), aus welchem mittelst Bromphosphor das

m-α-Dibromchinolin (Schmelzp. 134°) entsteht.

Ueber die Darstellung solcher Dibromchinoline, die ein β-ständiges Bromatom enthalten, können wir bis jetzt noch nichts definitives angeben, da alle unsere in diesem Sinne angestellten Versuche mit negativen Resultaten verlaufen sind.

---

o-p-γ-Tribromchinolin:



Wie bereits früher erwähnt wurde, entsteht unter allen den Umständen, unter denen eine weitere Bromirung des Chinolins stattfinden kann und vor sich geht, mit Vorliebe das Tribromchinolin, welches vorläufig früher[1]) als γ-Tribromchinolin bezeichnet worden ist, und sich dadurch charakterisirt, dass es leicht im unreinen Zustand mit dem Schmelp. 166° erhalten wird, und erst durch längeres verschiedenes Reinigen den richtigen Schmelzp. 169°—170° zeigt.

Dasselbe ist jetzt näher untersucht worden und hat sich nach genauerem Vergleich mit einem synthetisch dargestellten (siehe folgende Abhandlung)[3]) als o-p-γ-Tribromchinolin erwiesen.

Es sollen im Folgenden nicht alle die Bromirungsverhältnisse genau beschrieben werden, unter welchen dieses o-p-γ-Tribromchinolin entsteht (wir verweisen hier vielmehr auf die Dissertation[2]) von A. Welter), sondern es mag nur kurz beschrieben werden, auf welche Weise das Tribromchinolin am besten erhalten werden kann.

Erhitzt man γ-Bromchinolin mit concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure und Brom im Rohr auf 130°—140°, so

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 388.

[2]) Ad. Welter, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

[3]) Die betreffende Abhandlung von Claus und Heermann kann wegen Raummangel erst im nächsten Heft erscheinen. D. Red.

entstehen neben den zum grössten Theil sich bildenden Bromadditionsprodukten nur geringe Mengen von Substitutionsprodukten, und aus diesem Gemisch von Monobrom-, Dibrom-, Tribrom- und höher bromirten Chinolinen lassen sich kaum reine einheitliche Körper isoliren. Steigert man die Reactionstemperatur beim Bromiren bis zu 180°, so erzielt man hierdurch auch keine besseren Resultate, vielmehr ist die Menge des, übrigens auch sonst, stets entstehenden Harzes eine weitaus grössere, indem das Brom oxydirend wirkt.

Anders verläuft die Einwirkung von Brom bei Gegenwart von einer bestimmten Menge Wasser. Erhitzt man γ-Bromchinolin 6—8 Stunden mit 1 oder 2 Mol. Brom und Wasser im Rohr auf 130°—150°, so findet fast nur eine Substitution statt. Zur Trennung der dabei entstehenden Bromprodukte verfährt man am besten folgendermassen:

Man bringt den Röhreninhalt in einen Kolben, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und destillirt mit Wasserdampf. Zuerst geht unverändertes γ-Bromchinolin und in geringer Menge ein Produkt vom Schmelzpunkt 128°—130° über, dann kommt hauptsächlich das Produkt vom Schmelzpunkt 169° mit Spuren von höher bromirten Produkten, die Hauptmenge der letzteren aber bleibt im Kolben zurück. Fängt man die verschiedenen Portionen getrennt auf, löst sie in Salzsäure und fällt sie wieder fractionirt aus diesen Lösungen, so gelingt es leicht reine Bromprodukte mit konstanten Schmelzpunkten zu erhalten.

Zahlreiche Versuche haben nun ergeben, dass die Bromirung unter keinen Umständen glatt verläuft, sondern dass sich neben Dibromchinolin und Tribromchinolin auch noch höher bromirte Produkte immer bilden. Es ist rathsam, die Temperatur zwischen 120° und 130° zu halten, da sonst bei höherer Temperatur leicht Verharzung eintritt.

Die Wassermengen spielen bei der Reaction in Betreff der Natur der entstehenden Produkte wohl kaum eine wesentliche Rolle, jedoch ist die Ausbeute und der Verlauf der Bromirung um so günstiger, je mehr Wasser zugegen ist.

Das o-p-γ-Tribromchinolin entsteht als Hauptprodukt bei dieser Bromirung in der Menge von etwa 20% des angewandten γ-Bromchinolins. Man erhält es ganz rein am besten,

indem man den Röhreninhalt direct mit Wasserdampf destillirt und die in Form von weissen Flocken übergehenden Fractionen aus ihrer salzsauren Lösung fractionirt mit Wasser fällt. Zuerst fallen dabei die höher bromirten Produkte aus, und dann scheidet sich bei fernerem Zusatz von Wasser ein weisses Produkt aus, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzp. 167° (uncorr.) aufweist.

Die Analysen eines solchen Präparates ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden: 1.	2.	
C[1])	29,5	28,5	28,8	%
H	1,09	1,27	1,28	„
Br	65,5	65,07	65,3	„ .

Dieses o-p-γ-Tribromchinolin löst sich leicht in heissem Alkohol, ebenso in Aether und Chloroform, aber nicht in verdünnten, sondern nur in concentrirten Säuren.

Rauchende Salpetersäure löst es in der Kälte, ohne es anzugreifen.

Fällt man es aus diesem Lösungsmittel mit Wasser aus und löst die ausfallenden Flocken in kochendem absolutem Alkohol, so krystallisiren aus dieser Lösung beim Erkalten lange prachtvolle, seideglänzende Nadeln aus, welche den Schmelzp. 169°—170° zeigen. Die geringen Spuren von Verunreinigungen, welche den Schmelzp. auf 167° herunterdrücken, sind durch die Salpetersäure oxydirt worden und scheinen nur auf diese Weise vollständig entfernt werden zu können.

Mit Wasserdämpfen ist das Tribromchinolin schwer flüchtig; es sublimirt, ohne sich zu zersetzen, in langen, schönen Nadeln. Mit Jodmethyl im Rohr auf 140°—150° erhitzt, bleibt es unverändert.

Salzsaures o-p-γ-Tribromchinolin.

Man erhält diese im Ganzen wenig beständige Verbindung am besten, wenn man das Tribromchinolin mit concentrirter

[1]) Der etwas niedrige Befund im Kohlenstoffgehalt hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dass die in der Rothglühhitze sich bildenden Kupferbromürtröpfchen immer Spuren von Kohlentheilchen einschliessen.

Salzsäure im Rohr bis auf 150° erhitzt und langsam erkalten lässt. Es scheiden sich dann schöne, silberglänzende Schuppen aus, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus farblosen vierseitigen Tafeln bestehen. Stellt man das salzsaure Salz aus concentrirter alkoholischer Salzsäure dar, so krystallisirt es in kleinen, spitzen, derben Prismen.

Mit Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren zersetzt sich das Salz fort. Es zeigt den Schmelzpunkt des Tribromchinolins, 168°, da es schon unterhalb dieses Schmelzpunktes seine Chlorwasserstoffsäure abgiebt.

Platindoppelsalz des o-p-γ-Tribromchinolins.

Setzt man zu einer Lösung des Tribromchinolins in concentrirter Salzsäure Platinchlorid, so fällt ein gelber Niederschlag des Platindoppelsalzes aus, der aus kleinen, kurzen Prismen besteht. Aus alkoholischer Salzsäure dargestellt zeigt dieses Doppelsalz unter dem Mikroskop schöne, gelbe, sechsseitige Tafeln. Diese zersetzen sich sofort durch Alkohol, Wasser oder verdünnte Säuren. Eine Platinbestimmung rechtfertigte die Formel:

$$(C_9H_4Br_3N \,.\, HCl)_2PtCl_4.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,07	17,5 %.

Von besonderer Wichtigkeit war es, festzustellen, wie sich das o-p-γ Tribromchinolin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verhält.

Die Oxydation wurde nach den Angaben von Claus und Collischonn[1]) vollzogen. Da das Tribromchinolin in neutraler sowohl, wie in alkalischer Lösung fast gar nicht oxydirt wird, so wurde die Oxydation in verdünnter Schwefelsäure mit einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung vorgenommen. Hierbei entwickelt sich jedoch Brom, und so gemässigt man auch die Oxydation leitet, sie führt stets zu Kohlensäure, Stickstoff und Wasser. Auf diese Weise ist also leider der Stellungsnachweis für die Bromatome nicht zu erbringen.

Gegen wässrige und alkoholische Kalilauge zeigt das o-p-γ-Tribromchinolin auch ein recht interessantes Verhalten.

[1]) Ber. 19, 2766; Collischonn, Freiburger Dissert. 1886.

Gegen verdünnte wässrige Kalilauge ist es sehr beständig, man kann es tagelang heftig damit kochen, ohne dass es sich verändert.

Ganz anders verhält es sich gegen alkoholische Kalilauge: Kocht man es hiermit einige Stunden, dampft den Alkohol ab, und säuert mit Salpetersäure an, so erhält man eine Lösung, die mit salpetersaurem Silber einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber liefert: ein Beweis, dass Brom aus dem Kern herausgeworfen ist. Wenn man das γ-Tribromchinolin mit concentrirter Kalilauge auf 230°—250° erhitzt, so wird ebenfalls Brom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, es entsteht dabei ein Körper, der in wässriger Kalilauge löslich ist. Leider reichte das Material vor der Hand nicht aus, das Produkt zu analysiren und näher zu untersuchen, jedoch werden im hiesigen Laboratorium die Untersuchungen fortgesetzt.

Charakteristisch für das o-p-γ-Tribromchinolin sind die von ihm derivirenden Nitroprodukte.

Wie bereits erwähnt, greift rauchende Salpetersäure, ja selbst ein Gemisch von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure das Tribromchinolin in der Kälte nicht an. Ein Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. rother rauchender Salpetersäure wirkt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Lässt man ein solches Reactionsgemisch einige Stunden stehen und setzt alsdann Wasser zu, so fällt ein gelb-weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher den constanten Schmelzp. 208° hat: Er besteht dennoch aus 2 isomeren Nitrotribromchinolinen.

Dieselben sind leicht zu trennen, da das eine Nitroprodukt leicht löslich, das andere unlöslich in Alkohol ist. Da bis jetzt die Stellung der Nitrogruppe noch nicht nachgewiesen ist, so nenne ich einstweilen das eine Produkt: Nitro-o-p-γ-Tribromchinolin I und das andere Nitro-o-p-γ-Tribromchinolin II.

Nitro-o-p-γ-Tribromchinolin I. Schmelp. 216°; unlöslich in Alkohol.

Dasselbe wird erhalten, wenn man das Gemisch der Nitrotribromchinoline mit Alkohol kocht, wobei es dann als grüne, pulvrige Masse zurückbleibt. Dieses Nitroprodukt, welches

beim Nitriren als Hauptprodukt entsteht, ist besonders charakteristisch für das Tribromchinolin. Es ist nämlich in Alkohol, Aether, verdünnten und concentrirten Mineralsäuren unlöslich, jedoch löst es sich leicht in Chloroform und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in prachtvoll ausgebildeten sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die fast immer grün gefärbt sind. Diese Krystalle verhalten sich den oben angeführten Lösungsmitteln gegenüber genau wie das grüne Pulver; sie haben den constanten Schmelzpunkt 215°—216°.

Eine Stickstoff- und Brombestimmung ergab folgende Resultate:

	Ber. f. $C_9H_3Br_3(NO_2)$. N:	Gefunden:
Br	54,3	57,9 %
N	6,81	6,97 „.

Um aus dem Nitroprodukt das Amido-o-p-γ-Tribromchinolin I zu erhalten, verfährt man am besten folgendermassen:

Man löst in concentrirter alkoholischer Salzsäure die berechnete Menge Zinnchlorür und trägt nach und nach das in Chloroform gelöste Nitroprodukt ein. Es entsteht sofort eine blutrothe Färbung, und nach einiger Zeit fällt das Zinndoppelsalz der neuen Amidoverbindung in prachtvoll schillernden, rothen Nadeln und Prismen aus. Die Reduction tritt schon in der Kälte ein und kann durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Alsdann dampft man so gut wie möglich den Alkohol und das Chloroform auf dem Dampfbade ab und löst den rothen Rückstand in verdünnter Salzsäure auf. Auf Zusatz von Wasser fällt dann bereits der grösste Theil des Amidoproduktes aus und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Man filtrirt von dem Ausgeschiedenen ab und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff in die Mutterlauge ein, wodurch die grösste Menge Zinn ausfällt. Man filtrirt und engt das Filtrat ein, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, setzt alsdann überschüssige Natronlauge zu und schüttelt mehrmals tüchtig mit Aether aus. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Amidoprodukt mit etwas Natronlauge verunreinigt zurück.

Zur Entfernung der Natronlauge wird alsdann mit möglichst wenig Wasser digerirt, filtrirt, und der getrocknete Filter-

rückstand in Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich dann das Amidoprodukt aus.

Dieses bildet seidenweiche, gelbe Nädelchen. Es ist in heissem Wasser kaum löslich, in Alkohol, Aether und Chloroform dagegen leicht löslich.

In nicht allzu verdünnten Mineralsäuren löst es sich unter Salzbildung mit intensiver rother Farbe auf. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Produktes liegt bei 196°. Eine Brombestimmung rechtfertigte die Formel:

$$C_9H_3Br_3 . NH_2 . N.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Br	62,99	62,35 %.

Löst man das Amidoprodukt in möglichst wenig warmer concentrirter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in Form von blutrothen, schönen Prismen aus. Dieses Salz ist sehr unbeständig. Durch Wasser und Alkohol wird es sofort zersetzt, und wenn man das Amidoprodukt in verdünnter Salzsäure löst, so scheidet sich die Base beim Erkalten unverändert wieder aus. Auf höhere Temperatur erhitzt, zersetzt und entfärbt sich das Salz und schmilzt bei 195°. Auch ein salpetersaures und ein schwefelsaures Salz konnte erhalten werden.

Setzt man zu der Lösung des Amido-o-p-γ-Tribromchinolins in Salzsäure Platinchlorid zu, so krystallisirt das Doppelsalz in gelben bis rothen Prismen und vierseitigen Tafeln aus, welche durch Wasser oder Alkohol sofort wieder zersetzt werden.

Nitro-o-p-γ-Tribromchinolin II. Schmelzp. 195°; löslich in Alkohol.

Kocht man das bei 208° schmelzende Gemisch der Nitroprodukte mit absolutem Alkohol, und filtrirt das unlösliche Nitro-o-p-γ-Tribromchinolin I ab, so scheiden sich beim Erkalten schöne, seidenglänzende, kleine Nädelchen ab, welche bei 195° schmelzen. Dieselben enthalten Stickstoff und lösen sich leicht in Chloroform, Aether, Alkohol, wie auch in nicht allzu verdünnten Mineralsäuren auf. In ganz reinem Zustande sind sie farblos, jedoch färben sie sich nach einiger Zeit gelb bis grünlich.

Mit Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure reducirt sich

das Nitroprodukt II ebenfalls ganz glatt, jedoch waren leider die Ausbeuten so schlecht, dass die Verbindungen nicht näher untersucht werden konnten.

Erhitzt man das o-p-γ-Tribromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so entstehen auch dieselben Nitroprodukte.

Jedoch zeigte sich, dass die bei dieser Darstellung erhaltenen Produkte weit reiner sind; anscheinend sind die dem Tribromchinolin so leicht anhaftenden Verunreinigungen in diesem Fall durch Oxydation entfernt worden und deshalb ist es also rathsam, die Nitrirung bei Wasserbadtemperatur vorzunehmen. Auch bei höherer Temperatur verläuft die Nitrirung in derselben Weise, man kann bis fast zum Sieden erhitzen und erhält doch immer noch dieselben Nitroprodukte.

Zieht man aus den Bromirungsprodukten des γ-Bromchinolins denjenigen Antheil des Röhreninhalts (s. S. 240), welcher mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, mit concentrirter Salzsäure aus, so gelingt es, aus den so erhaltenen Lösungen eventuell durch mehrmaliges fractionirtes Fällen mit Wasser, ein reines Bromprodukt zu gewinnen, welches den constanten Schmelzp. 197°—198° zeigt. Bei der Brombestimmung erwies sich dieses Produkt als ein Tetrabromchinolin, welches wir vor der Hand als

γ-Tetrabromchinolin

bezeichnen wollen.

	Ber. auf $C_9H_3Br_4N$:	Gefunden:
Br	71,85	70,8 %.

Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Chloroform beim Erwärmen leicht, in der Kälte jedoch schwer löslich und krystallisirt in zarten, weissen Nadeln aus. Es sublimirt unzersetzt in schönen Nadeln, und ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.

Jedenfalls ist es von besonderer Wichtigkeit festzustellen, in welche Stellung (ana?) das vierte Bromatom getreten ist. Die darauf bezüglichen Versuche[1]) werden fortgesetzt.

Ein salzsaures Salz dieses Tetrabromchinolines konnte

[1]) Nach unseren neueren Untersuchungen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass diese Tetrabromchinolin die o-p-ana-γ-Verbindung ist. Claus.

nicht isolirt werden, denn auch aus der Lösung in ganz concentrirter Salzsäure krystallisirt das Tetrabromchinolin wieder unverändert heraus; durch die vier eingetretenen Bromatome sind die basischen Eigenschaften vollständig aufgehoben worden.

Ebenfalls gelingt es nicht, mit Platinchlorid aus wässriger, wie aus alkoholischer Salzsäure ein Platindoppelsalz zu erhalten, doch kann es hierdurch von gewissen Verunreinigungen getrennt werden, sofern diese Platindoppelsalze bilden.

Aus denjenigen Antheilen des Röhreninhalts (s. S. 240), welche leicht mit Wasserdampf übergehen, gelingt es leicht ein Dibromchinolin zu isoliren, welches bei 130° schmilzt, und mit dem p-γ-Dibromchinolin[1]) sich als identisch erwies.

Nimmt man die Darstellung des γ-Bromchinolins nach der Claus-Collischonn'schen Methode[2]) im Grossen vor, so erhält man stets als Nebenprodukt das p-γ-Dibromchinolin und das o-p-γ-Tribromchinolin.

Im Folgenden soll nur noch kurz angeführt werden, unter welch' anderen Bromirungsverhältnissen das o-p-γ-Tribromchinolin mit Vortheil erhalten wird.

Eine der besten Methoden ist jedenfalls die Bromirung in Eisessig:

Erhitzt man nämlich γ-Bromchinolin mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung einige Stunden zum Sieden, so geht eine Bromirung vor sich. Es entsteht neben dem p-γ-Dibromchinolin und dem Tetrabromchinolin vom Schmelzp. 197° zur Hauptsache auch hier wieder das o-p-γ-Tribromchinolin und dieses kann auf die übliche Weise getrennt und gereinigt werden.

Auch in verdünnter oder concentrirter Schwefelsäure verläuft die Bromirung analog, jedoch ist diese Bromirung nicht zu empfehlen, da eine theilweise Verharzung kaum zu vermeiden ist.

Die trockene Destillation des γ-Bromchinolindibromids wurde ebenfalls ausgeführt, und verläuft den früheren bereits mehrfach beschriebenen Fällen ganz analog, auch hier entstehen hauptsächlich dieselben Bromprodukte, welche bei der Bromirung in Eisessig gebildet werden.

Im Mai 1890.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 389. [2]) Ber. **19**, 2763.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Einundzwanzigste Abhandlung.

Ueber die Beziehungen der Wärmewerthe der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe.

In Abhandlung XVIII[1]) sind die Beziehungen, welche zwischen den Wärmewerthen fester Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, sowie des Phenols, und denen der zugehörigen Monocarbonsäuren obwalten, nachgewiesen. Es ergab sich dabei eine negative Wärmetönung von durchschnittlich 4,8 Cal. für den Eintritt einer Carboxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes. Aus den in Abhandlung XIX[2]) mitgetheilten Berechnungen konnten wir ferner folgern, dass der Wärmewerth der sich auf gleiche Weise unterscheidenden Mono- und Dicarbonsäuren im Wesentlichen gleich sei. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch zwischen den festen Dicarbonsäuren und den Kohlenwasserstoffen, aus welchen diese durch Substitution von zwei Carboxylgruppen für zwei Wasserstoffatome entstanden gedacht werden können, bestimmte Beziehungen vorhanden seien.

Bei der Vergleichung der aromatischen Säuren mit den Kohlenwasserstoffen, resp. den Phenolen, hatten wir den Vortheil, Körper von gleicher chemischer Constitution neben einander stellen zu können. Hierauf haben wir hier zu verzichten, da von den in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffen der Methan- und Aethylenreihe nur sehr wenige, und von den Isomeren noch gar keine, auf ihren Wärmewerth untersucht worden sind. Dazu kommt eine weitere Schwierigkeit, welche durch die bei einigen isomeren Säuren beobachteten Verschiedenheiten der Wärmewerthe gegeben ist. Es sei in dieser Beziehung an die isomeren

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 147. [2]) Das. S. 222.

Methylmalonsäure, Wärmewerth . 364,8 Cal.
Bernsteinsäure, „ . 356,8 „

und

Maleïnsäure, Wärmewerth . . . 326,3 Cal.
Fumarsäure, „ . . . 320,1 „

erinnert.

Methylmalonsäure und Bernsteinsäure lassen sich beide von dem Dimethyl ableiten, wobei nur der Unterschied stattfindet, dass bei ersterer Säure die beiden Carboxyle an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind, während bei der zweiten eine Carboxylgruppe Wasserstoff substituirend in je eine Methylgruppe getreten ist. Nehmen wir den Wärmewerth des Dimethyls nach Thomsen zu 370,4 Cal. an, so zeigen beide Säuren folgendes thermische Verhalten:

Methylmalonsäure	364,8	Cal.
Dimethyl	370,4	„
Differenz	−5,6	Cal.
Bernsteinsäure	356,8	Cal.
Dimethyl	370,4	„
Differenz	−13,6	Cal.

Ganz ähnliche Differenzen ergeben sich, wenn man Maleïnsäure und Fumarsäure, welche geometrisch isomer sind, mit dem Aethylen, von welchem sie sich ableiten lassen, vergleicht:

Maleïnsäure	326,3	Cal.
Aethylen	333,3	„
Differenz	7,0	Cal.
Fumarsäure	320,1	Cal.
Aethylen	333,3	„
Differenz	13,2	Cal.

Diese Verschiedenheiten liessen anfangs den Erfolg der beabsichtigten Untersuchung als ziemlich aussichtslos erscheinen. Als aber eine grössere Reihe von Vergleichszahlen gewonnen war, ergab sich doch eine ungemein einfache Beziehung und zwar derart, dass die Molekular-Verbrennungswärmen, auf die Einheit bezogen, sich um eine fast genau gleiche Constante von einander unterscheiden. Diese Constante c ist

$$c = \frac{A}{B}$$

worin *A* der Wärmewerth der festen zweibasischen Säure und *B* der Wärmewerth des dazu gehörigen Kohlenwasserstoffs. Abgeleitet aus 22 verschiedenen Säuren, ergab sie sich im Mittel = 0,97692, wie gleich weiter bewiesen werden wird.

Bevor hierauf einzugehen ist, sind die benutzten Fundamentalzahlen anzuführen.

1. Methan, CH_4, Wärmewerth nach Thomsen[1]) = 211,9 Cal.

2. Dimethyl, Aethan, C_2H_6, Wärmewerth nach Thomsen[2]) = 370,4 Cal.

3. Propan, C_3H_8, Wärmewerth nach Thomsen[3]) = 529,2 Cal.

4. Butan, C_4H_{10}. Der Wärmewerth des normalen Butans ist nicht bekannt. Wir verwandten den des Trimethylmethans, nach Thomsen[4]) = 687,2 Cal.

5. Pentan, C_5H_{12}. Von den drei isomeren Pentanen ist nur der Wärmewerth des Tetramethylmethans bekannt. Derselbe ist nach Thomsen[5]) = 847,1 Cal.

6. Aethylen, C_2H_4. Wärmewerth nach Thomsen[6]) = 333,3 Cal.

7. Benzoldampf, C_6H_6. Wärmewerth nach unseren Bestimmungen[7]) = 787,5 Cal.

8. Toluoldampf, C_7H_8. Da die Dampfwärme des Toluols nicht bekannt ist, so leiten wir den Wärmewerth, nach Analogie der Homologen, aus dem des Benzoldampfes ab. Danach ist der Wärmewerth des Toluoldampfes = 787,5+156 = 943,5 Cal. Die Wärmewerthe der Säuren ergeben sich aus Abhandlung XVIII[8]) und XIX.[9])

In nachstehender Tab. I (S. 251) finden sich zunächst unter *A* die Wärmewerthe der festen Säuren, unter *B* die der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, in der dritten Columne die Differenzen von *B*—*A* und in der letzten Columne die Verhältnisszahlen von $\frac{A}{B}$. Letztere weichen der Mehrzahl nach wenig von einander ab. Dass sie nicht völlig identisch sein können, er-

[1]) Untersuchungen 4, 49. [2]) Daselbst, 51. [3]) Daselbst, 54.
[4]) Daselbst, 56. [5]) Daselbst, 64.
[6]) Dies. Journ. [2] 33, 257 u. 40, 77. [7]) Das. 40, 128.
[8]) Das. 40, 202.

Tabelle I.

	Wärmewerth der Säure Cal. A	Wärmewerth des Kohlenwasserst. Cal. B	Differenz $B-A$ Cal.	$c = \frac{A}{B}$
Säure $C_3H_4O_4 = CH_4 - H_2 + 2COOH$				
Malonsäure	207,3	211,9	— 4,6	0,9783
Säuren $C_4H_6O_4 = C_2H_6 - H_2 + 2COOH$				
Methylmalonsäure	364,8	370,4	— 5,6	0,9849
Bernsteinsäure	356,8	370,4	—13,6	0,9633
Säuren $C_5H_8O_4 = C_3H_8 - H_2 + 2COOH$				
Dimethylmalonsäure	515,3	529,2	—13,9	0,9737
Aethylmalonsäure	517,9	529,2	—11,3	0,9786
Methylbernsteinsäure	515,2	529,2	—14,0	0,9735
Glutarsäure	517,2	529,2	—12,0	0,9773
Säuren $C_6H_{10}O_4 = C_4H_{10} - H_2 + 2COOH$				
Methyläthylmalonsäure	672,3	687,2	—14,9	0,9783
Propylmalonsäure	675,0	687,2	—12,2	0,9822
Isopropylmalonsäure	675,2	687,2	—12,0	0,9825
Sym. Dimethylbernsteinsäure	671,0	687,2	—16,2	0,9764
Uns. Dimethylbernsteinsäure	671,7	687,2	—15,5	0,9774
Aethylbernsteinsäure	672,2	687,2	— 15,0	0,9782
Methylglutarsäure	670,8	687,2	—16,4	0,9761
Adipinsäure	668,9	687,2	—18,3	0,9734
Säure $C_7H_{12}O_4 = C_5H_{12} - H_2 + 2COOH$				
Pimelinsäure	829,6	847,1	—17,5	0,9793
Säuren $C_4H_4O_4 = C_2H_4 - H_2 + 2COOH$				
Fumarsäure	320,1	333,3	—13,2	0,9604
Maleïnsäure	326,3	333,3	— 7,0	0,9790
Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_6 - H_2 + 2COOH$				
Ortho-Phtalsäure	771,6	787,5	—15,9	0,9798
Meta-Phtalsäure	768,8	787,5	—18,7	0,9763
Para-Phtalsäure	770,9	787,5	—16,6	0,9789
Säure $C_9H_8O_4 = C_7H_8 - H_2 + 2COOH$				
Uvitinsäure	928,9	943,5	—14,6	0,9845

giebt sich nach dem oben Gesagten von selbst. Der Mittelwerth aller Verhältnisszahlen ist 0,97692. Die beiden grössten Abweichungen vom Mittel sind +0,0080 bei der Methylmalonsäure und −0,0165 bei der Fumarsäure. Sie betragen daher im äussersten, jedoch unter 22 Beispielen nur einmal vorkommenden Falle 1,7 % des Gesammtwerthes. Wir können daher folgern, wenn der Molekularwärmewerth eines gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffs als Einheit genommen wird, so ist der der zugehörigen zweibasischen Säure annähernd = 0,97692 und umgekehrt, der Wärmewerth eines Kohlenwasserstoffs ergiebt sich aus dem der ihm entsprechenden zweibasischen Säure, wenn der Wärmewerth derselben durch 0,97692 dividirt wird.

Wieweit letzteres zutrifft ist aus Tab. II (S. 253) ersichtlich, deren erste Columne unter „Berechnete Werthe“ die Zahlen enthält, welche sich ergeben, wenn die in Tab. I verzeichneten Wärmewerthe der Säuren durch die Mittelzahl 0,97692 getheilt werden. Die zweite Columne umfasst die absoluten Differenzen in Cal. zwischen „Gefunden“ und „Berechnet“; die letzte endlich die Verhältnisszahlen, wobei „Gefunden“ = 100 gesetzt ist.

Die absoluten Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Werthen übersteigen in den meisten Fällen wenige Calorien nicht, sie fallen sehr häufig in das Bereich der Beobachtungsfehler. In 19 von 22 Fällen übersteigt die Verhältnisszahl die Grenze von ±0,5 % nicht. Die äusserste Abweichung zeigt der aus der Fumarsäure abgeleitete Werth für das Aethylen mit der Verhältnisszahl 98,26; nach der anderen Seite hin beträgt die für Dimethyl aus der Methylmalonsäure abgeleitete Verhältnisszahl 100,77.

Dabei zeigt sich die grösste Uebereinstimmung stets in den Reihen, welche eine grössere Zahl von isomeren Säuren umfassen. So liegen die Verhältnisszahlen in der aus 4 Gliedern bestehenden Propanreihe innerhalb der Grenzen von 99,68 bis 100,13. Innerhalb der aus 8 Gliedern bestehenden Butanreihe schwanken sie innerhalb der Grenzen von 99,64 bis 100,58 und in der aus 3 Gliedern bestehenden Benzolreihe bewegen sie sich innerhalb der Grenzen von 99,94 und 100,29.

Als Schlussfolgerung ergiebt sich hieraus: Die Differenzen der Wärmewerthe, welche durch die verschiedene Lagerung

Tabelle II.

Berechnete Wärmewerthe der Kohlenwasserstoffe.

	Berechneter Werth Cal.	Differenz gegen Gefunden Cal.	Gefunden = 100
Methan.	**Gefunden 211,9 Cal.**		
Malonsäure	212,2	+0,3	100,14
Dimethyl.	**Gefunden 370,4 Cal.**		
Methylmalonsäure	373,4	+3,0	100,81
Bernsteinsäure	365,2	−5,2	98,60
Propan.	**Gefunden 529,2 Cal.**		
Dimethylmalonsäure	527,5	−1,7	99,68
Aethylmalonsäure	530,1	+0,9	100,17
Methylbernsteinsäure	527,4	−2,2	99,66
Glutarsäure	529,4	+0,2	100,04
Butan.	**Gefunden 687,2 Cal.**		
Methyläthylmalonsäure	688,2	+1,0	100,15
Propylmalonsäure	690,9	+3,7	100,54
Isopropylmalonsäure	691,2	+4,0	100,58
Sym. Dimethylbernsteinsäure	686,9	−0,3	99,96
Unsym. Dimethylbernsteinsäure	687,6	+0,4	100,06
Aethylbernsteinsäure	688,1	+0,9	100,13
Methylglutarsäure	686,6	−0,6	99,91
Adipinsäure	684,7	−2,5	99,64
Pentan.	**Gefunden 847,1 Cal.**		
Pimelinsäure	849,2	+1,9	100,25
Aethylen.	**Gefunden 333,3 Cal.**		
Fumarsäure	327,7	−5,6	98,32
Maleïnsäure	334,0	+0,7	100,21
Benzol.	**Gefunden 787,5 Cal.**		
Ortho-Phtalsäure	789,8	+2,3	100,29
Meta-Phtalsäure	787,0	−0,5	99,94
Para-Phtalsäure	789,1	+1,6	100,20
Toluol.	**Gefunden 943,5 Cal.**		
Uvitinsäure	950,8	+7,3	100,77

der Atome in den Molekülen der isomeren Säuren bedingt sind, sind nicht so erheblich, um nicht die zwischen den gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und den entsprechenden Dicarbonsäuren obwaltenden Beziehungen deutlich hervortreten zu lassen.

Die Differenzen der Wärmewerthe zwischen gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und den zugehörigen festen Dicarbonsäuren setzen sich aus zwei verschiedenen Grössen zusammen, von welchen die eine den Energieverlust ausdrückt, welchen der Kohlenwasserstoff beim Uebergange aus dem gasigen in den festen Zustand erfährt, während die zweite Grösse der Ausdruck für die Wärmetönung ist, welche beim Uebergange des festen Kohlenwasserstoffes in die zugehörige Säure eintritt. Nennen wir erstere Grösse x, letztere y, so sind uns die Werthe $x + y$ für sämmtliche Säuren bekannt. Sie sind die Differenzen $B—A$ der Tab. I.

Für das Benzol ist der Werth x bekannt. Er entspricht der Differenz des Wärmewerthes des dampfförmigen und des festen Benzols, er ist = 787,5—777,3 = 10,2 Cal. Oder bezeichnen wir den Energievorrath des Benzoldampfes mit 1, so findet beim Uebergange des Benzoldampfes in festes Benzol ein Energieverlust von 0,01295 statt.

Berechnen wir hiernach die Vorgänge bei der Bildung der drei isomeren Phtalsäuren.

Bildung der Orthophtalsäure aus Benzoldampf.

Anfangszustand:	Benzoldampf	787,5 Cal.	. . .	1,00000
Endzustand:	Orthophtalsäure . . .	771,6 „	. . .	0,97981
	Dampf- u. Schmelzwärme des Benzols	10,2 „	. . .	0,01295
	Bildungswärme der Orthophtalsäure	5,7 „	. . .	0,00724
				1,00000

Bildung der Metaphtalsäure aus Benzoldampf.

Anfangszustand:	Benzoldampf	787,5 Cal.	. . .	1,00000
Endzustand:	Metaphtalsäure	768,8 „	. . .	0,97626
	Dampf- u. Schmelzwärme des Benzols	10,2 „	. . .	0,01295
	Bildungswärme der Metaphtalsäure	8,5 „	. . .	0,01079
				1,00000

Bildung der Paraphtalsäure aus Benzoldampf.

Anfangszustand:	Benzoldampf	787,5 Cal. . . .	1,00000
Endzustand:	Paraphtalsäure	770,9 „ . . .	0,97892
	Dampf- u. Schmelzwärme des Benzols	10,2 „ . . .	0.01295
	Bildungswärme der Paraphtalsäure	6,4 „ . . .	0,00813
			1,00000

Für die übrigen Kohlenwasserstoffe fehlt uns die Kenntniss der Schmelz- und Verdampfungswärmen. Machen wir aber die Hypothese, welche sich nicht zu weit von der Wahrheit entfernen dürfte, — es seien die Schmelz- und Verdampfungswärmen der bei gewöhnlicher Temperatur fest angenommenen Kohlenwasserstoffe für die Gewichtseinheit einander gleich, so wird die molekulare Schmelz- und Verdampfungswärme des Methans sich aus der des Benzols ableiten:

$$78 : 16 = 10{,}2 : x$$
$$x = 2{,}1 \text{ Cal.}$$

Auf gleiche Weise ergeben sich folgende Werthe für die molekularen Schmelz- und Verdampfungswärmen der einzelnen hier in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe:

Methan	2,1 Cal.
Dimethyl	3,9 „
Propan	5,8 „
Butan	7,6 „
Pentan	9,4 „
Aethylen	3,7 „
Benzoldampf . .	10,2 „
Toluoldampf . . .	12,0 „

Selbstverständlich können diese Zahlen nur soweit Gültigkeit beanspruchen, wie diese Hypothese richtig ist. Sollte sie wirklich nicht ganz der Wahrheit entsprechen, so ist es doch nicht wahrscheinlich, dass die wahren Zahlen sich so weit von den hier angenommenen entfernen werden, um unsere auf diese zu gründenden Rechnungen wesentlich zu trüben.

Auf Grundlage dieser Zahlen haben wir die Bildungswärmen sämmtlicher hier in Betracht kommender Säuren berechnet und in Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

	Wärmewerth der Säuren A Cal.	Schmelz- u. Verdampfungswärme des Kohlenwasserst. x Cal.	Bildungsw. d. Säuren y Cal.	Wärmewerth des Kohlenwasserstoffs B Cal.	A	x	y
Malonsäure	207,3	2,1	2,5	211,9	0,97829	0,00991	0,01180
Methylmalonsäure . . .	364,8	3,9	1,7	370,4	0,98488	0,01053	0,00459
Bernsteinsäure	356,8	3,9	9,7	370,4	0,96328	0,01053	0,02619
Dimethylmalonsäure . .	515,3	5,8	8,1	529,2	0,97373	0,01096	0,01531
Aethylmalonsäure . . .	517,9	5,8	5,5	529,2	0,97865	0,01096	0,01039
Methylbernsteinsäure . .	515,2	5,8	8,2	529,2	0,97354	0,01096	0,01550
Glutarsäure	517,2	5,8	6,2	529,2	0,97732	0,01096	0,01172
Methyläthylmalonsäure .	672,3	7,6	7,3	687,2	0,97832	0,01106	0,01062
Propylmalonsäure . . .	675,0	7,6	4,6	687,2	0,98225	0,01106	0,00669
Isopropylmalonsäure . .	675,2	7,6	4,4	687,2	0,98254	0,01106	0,00640
Sym. Dimethylbernsteins.	671,0	7,6	8,6	687,2	0,97643	0,01106	0,01251
Uns. Dimethylbernsteins.	671,7	7,6	7,9	687,2	0,97744	0,01106	0,01150
Aethylbernsteinsäure . .	672,2	7,6	7,4	687,2	0,97817	0,01106	0,01077
Methylglutarsäure . . .	670,8	7,6	8,8	687,2	0,97614	0,01106	0,01280
Adipinsäure	668,9	7,6	10,7	687,2	0,97337	0,01106	0,01557
Pimelinsäure	829,6	9,4	8,1	847,1	0,97934	0,01110	0,00956
Fumarsäure	320,1	3,7	9,5	333,3	0,96040	0,01110	0,02850
Maleïnsäure	326,3	3,7	3,3	333,3	0,97900	0,01110	0,00990
Ortho-Phtalsäure . . .	771,6	10,2	5,7	787,5	0,97981	0,01295	0,00724
Meta-Phtalsäure	768,8	10,2	8,5	787,5	0,97625	0,01295	0,01080
Para-Phtalsäure	770,9	10,2	6,4	787,5	0,97892	0,01272	0,00836
Uvitinsäure	928,9	12,0	2,6	943,5	0,98453	0,01272	0,00275

Ueberblickt man die Zahlen für die Bildungswärmen der Säuren, so ergiebt sich sofort, dass die Bildungswärme nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Energie der einzelnen Systeme ausmacht. Die höchsten Werthe finden sich bei der Bernsteinsäure mit 0,02619 und bei der Fumarsäure mit 0,02850.

Die übrigen Werthe liegen innerhalb der Grenzen von 0,00459, bei der Methylmalonsäure, bis 0,01557, bei der Adipinsäure. Oder die Bildungswärmen der Bernsteinsäure und Fumarsäure betragen 9,7 Cal., resp. 9,5 Cal., die der übrigen schwanken, scheinbar regellos, zwischen 1,7 Cal. und 10,7 Cal.

Diese scheinbare Regellosigkeit verschwindet aber bei genauerer Untersuchung, und es lassen sich aus den Zahlen bestimmte Gesetzmässigkeiten ableiten, welche das in Abhandlung XIX und XX Gesagte bestätigen und erweitern.

1. Die Bildungswärmen der Säuren der Malonsäurereihe sind ausnahmslos geringer, als die der Bernsteinsäurereihe, und sie verlaufen auf gleiche Weise, aber in umgekehrter Richtung, wie die für das elektrische Leitungsvermögen gefundenen Werthe k. Letztere sind den Arbeiten von Ostwald[1]) und H. G. Bethmann[2]) entnommen. Auf den Zusammenhang zwischen den Verbrennungswärmen und dem elektrischen Leitungsvermögen ist bereits in Abhandlung XX[3]) hingewiesen.

	Bildungswärme Cal.	k
Malonsäure	2,5	0,17100
Bernsteinsäure	9,7	0,00665
Methylmalonsäure	1,7	0,08700
Methylbernsteinsäure	8,2	0,00860
Aethylmalonsäure	5,5	0,12700
Aethylbernsteinsäure	7,4	0,00860
Dimethylmalonsäure	8,1	0,07700
Sym. β-Dimethylbernsteins.	8,6	0,02040

2. Die Bildungswärme der Aethylmalonsäure ist grösser als die der Malonsäure und diese wird von der der Dimethylmalonsäure übertroffen. Das Gleiche, aber in umgekehrter Richtung, findet statt in Bezug auf das elektrische Leitungsvermögen.

	Cal.	k
Malonsäure	2,5	0,17100
Aethylmalonsäure	5,8	0,12700
Dimethylmalonsäure	8,1	0,07700

[1]) Z. physik. Ch. **3**, 170. [2]) Das. **5**, 385.
[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 358.

3. Die Methylmalonsäure nimmt sowohl in Bezug auf ihre Bildungswärme, wie in Bezug auf ihr elektrisches Leitungsvermögen eine Ausnahmestellung in der Reihe der Malonsäuren ein:

	Cal.	k
Malonsäure	2,5	0,17100
Methylmalonsäure	1,7	0,08700
Aethylmalonsäure	5,5	0,12700
Dimethylmalonsäure	8,1	0,07700

Nach Analogie der übrigen Säuren wäre zu erwarten, dass die Bildungswärme der Methylmalonsäure zwischen 2,5 Cal. und 5,5 Cal. und ihr Leitungsvermögen zwischen 0,171 und 0,127 liegen würde. Statt dessen ist ihre Bildungswärme 1,7 Cal., ihr Leitungsvermögen 0,087.

4. Die Bildungswärme der Säuren der Bernsteinsäurereihe zeigt verhältnissmässig geringe Verschiedenheiten; ebenso ist das elektrische Leitungsvermögen dieser Säuren meist viel weniger verschieden, als das der Säuren der Malonsäurereihe.

	Cal.	k
Bernsteinsäure	9,7	0,00665
Methylbernsteinsäure	8,2	0,00860
Aethylbernsteinsäure	7,4	0,00860

5. Die Bildungswärmen der homologen Säuren mit ungeraden Zahlen der Kohlenstoffatome sind geringer, als die der Säuren mit geraden Zahlen der Kohlenstoffatome. Auch bei diesen Säuren zeigt sich das gleiche Verhalten zwischen Bildungswärme und elektrischem Leitungsvermögen, der geringsten Bildungswärme entspricht das höchste Leitungsvermögen.

	Cal.	k
Malonsäure $C_3H_4O_4$	2,5	0,17100
Glutarsäure $C_5H_8O_4$	6,2	0,00475
Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$	8,1	0,00357
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	9,7	0,00665
Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$	10,7	0,00371

6. Die gleichen Beziehungen zwischen Bildungswärmen und elektrischem Leitungsvermögen zeigen sich ausserdem bei vielen anderen isomeren Säuren.

Maleïn- und Fumarsäure. Bildung aus Aethylen.

	Cal.	k
Maleïnsäure	3,3	1,17000
Fumarsäure	9,5	0,09300

Phtalsäuren. Bildung aus Benzol.

	Cal.	k
Orthophtalsäure	5,7	0,12100
Metaphtalsäure	8,5	0,02870

Oxybenzoësäuren. Bildung aus Phenol.

	Cal.	k
Salicylsäure	2,8	0,10200
Metaoxybenzoësäure	3,3	0,00867
Paraoxybenzoësäure	6,4	0,00286

Naphtoësäuren. Bildung aus Naphtalin.

	Cal.	k
α-Naphtoësäure	1,0	0,02040
β-Naphtoësäure	4,2	0,00678.

Leipzig, im Juli 1890.

Ueber die Constitution des Benzols;

von

Ad. Claus.

In seiner jünsten Publication[1]) unter der gleichen Ueberschrift leitet Baeyer gegen meine frühere Kritik[2]) seiner „sogenannten neuen Benzoltheorie“ den Versuch zu einer Entgegnung mit den folgenden Worten (S. 148) ein:

> „Claus hat meine Arbeiten über die Hydroterephtalsäuren in einer Weise besprochen, welche lebhaft an den Ton erinnert, den Kolbe in der letzten Zeit seines Lebens in seinen polemischen Abhandlungen angeschlagen. Ich hatte daher ursprünglich die Absicht, Claus ebenso wenig zu antworten, wie ich dies Kolbe gegenüber gethan habe.“

Diese wenigen einleitenden Worte Baeyer's überheben mich jeder weiteren Bemerkung über den in unseren — d. h. Baeyer's und meinen — polemischen Schriften angeschlagenen Ton: denn in der Art, wie hier Baeyer einen nicht mehr Lebenden, dem er während dessen Lebzeiten niemals entgegengetreten ist, jetzt, da derselbe den Angriff nicht mehr abweisen kann, ohne jede Veranlassung in die Discussion zieht, — präsentirt sich nach meiner Auffassung das Aeusserste, was in der wissenschaftlichen Polemik geleistet werden kann. — Allein auch abgesehen von dieser, die Frage nach Tact und guten Ton betreffenden Seite war es von Baeyer gewiss nicht klug, das Andenken an Kolbe's Kritiken über gewisse seiner (Baeyer's) früheren Schriften oder Reden wieder hervorzurufen: Denn mag Kolbe allerdings in seinen Kritiken nicht selten hart und rücksichtslos, oft geradezu verletzend gewesen sein, ein wissenschaftlich berechtigter Untergrund kann in keiner

---

[1]) Ann. Chem. **258**, 145.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 455 u. **40**, 69.

derselben dem unvoreingenommenen Leser entgehen, und wenn auch das letztere zu Lebzeiten Kolbe's öfters a conto des ersteren übersehen wurde und todtgeschwiegen werden konnte, so soll das heute, wo Kolbe nicht mehr selbst für sich eintreten kann, nicht mehr geduldet werden, um so weniger, wenn wie hier ganz unmotivirter Weise Kolbe's Name in die Discussion hineingezogen ist! Wer aber z. B. die Kritik, welche Kolbe 1878 in diesem Journal[1]) Baeyer's akademischer Festrede[2]): „Ueber die chemische Synthese" angedeihen liess, auch nur einigermassen unparteisch beurtheilt, der muss nothwendiger Weise zu dem Schlusse kommen, dass es in diesem Fall doch wohl weniger der von Kolbe angeschlagene Ton gewesen ist, welcher Baeyer von einer Erwiderung abgehalten hat, als viel mehr der Umstand, dass Kolbe wenigstens in den Hauptsachen mit seinem Urtheil absolut Recht hatte.

Uebrigens wird im Allgemeinen wohl nicht mir allein die Behauptung, auf einen sachlichen Angriff wegen des ihn beherrschenden Tones, oder seiner Form wegen nicht antworten zu wollen, als die schwächste und dürftigste Vertheidigungsart erscheinen: als eine Vertheidigungsart, der meistens der Verdacht anhaftet, sie sei nur ein Vorwand, um das Nichtkönnen durch das Nichtwollen zu maskiren. — Nun war mir schon vor etwa 2 Jahren, kurz nachdem meine erste[3]) Entgegnung gegen Baeyer erschienen war, die Aeusserung Baeyer's, die er jetzt durch den Druck hat bestätigen lassen, zu Ohren gekommen, „er werde mir ebenso wenig wie früher Kolbe antworten". Da ich auch noch heute, wie von vornherein, der Ueberzeugung bin, dass Baeyer auf meine damaligen Einwürfe Etwas Stichhaltiges zu entgegnen nicht im Stande ist und dass er aus diesem Grund allein mir nicht geantwortet hat; dass er aber andererseits, wenn er auf einen Angriff von mir Etwas

[1]) Band 18, 432 ff. — Hier ist auch ein wörtlicher Abdruck von B.'s Rede gegeben.

[2]) Festrede, gehalten in der öffentlichen Sitzung der Akademie der Wissenschaften zu München am 25. Juli 1872 von Dr. Adolf Baeyer.

[3]) Dies Journ. [2] 37, 455.

zu antworten weiss, auch mir mit Vergnügen antwortet, so schien es mir sehr wünschenswerth, einmal die Probe auf die Richtigkeit dieser Annahme zu machen, und dazu hat nun der in meiner zweiten[1]) Publication in Bezug auf die Anzahl zehn für die Hydroterephtalsäuren gemachte Einwurf die willkommne Veranlassung gegeben! Hier bot sich Baeyer eine ebenso billige wie bequeme Gelegenheit, vom Standpunkt der stereochemischen Auffassung aus meinem Einwand mit einer wenigstens geometrisch richtigen und in dieser Richtung unanfechtbaren Entgegnung entgegenzutreten. — Und wie ausgiebig, in welcher ausgedehnten und weitgehenden Weise hat Baeyer von dieser günstigen Gelegenheit Gebrauch gemacht! Wie hält er es nun auf einmal für nöthig, auch meinen Einwendungen gegenüber „ausführlicher“ oder, wie er S. 145 sagt, mit „einer eingehenderen Begründung“ seiner Ansichten zu Werk zu gehen! Und wie prächtig, ich hätte beinahe gesagt wie meisterhaft, zeigt er sich gewandt und geübt im Gebrauch und im Beherrschen des schneidigen polemischen Tones, den er im Dienst Anderer so sehr zu verachten vorgiebt!

Aber es ist gerade, wie wenn Baeyer in eclatantester Weise hätte den Beweis dafür liefern wollen, dass es mit seiner Antipathie gegen meinen Ton nicht so ernst gemeint ist, sondern dass er auch mir antwortet, wenn er mir antworten kann. Denn ausser diesem einen Punkt in Betreff der 10 Hydroterephtalsäuren hat Baeyer auch keinen einzigen meiner, doch gewiss zahlreichen und auch vielseitigen Einwendungen, auch nur mit einem einzigen Wort zu wiederlegen gesucht oder auch nur berührt. Allerdings hat Baeyer mit dem folgenden Satz S. 148 seiner Abhandlung:

> „Wenn ich dies jetzt thue (nämlich Claus antworte), so geschieht es nur deshalb, weil man mich darauf aufmerksam gemacht hat, mein Schweigen könne als ein Zugeständniss aufgefasst werden, da die wenigsten Leser stereochemischen Auseinandersetzungen so viel Aufmerksamkeit widmen, um sich ein selbständiges Urtheil zu bilden.“

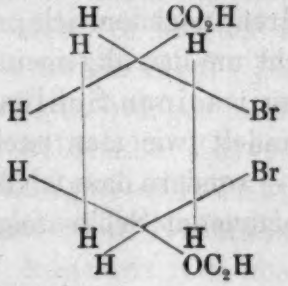
[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 69 ff.

die Sache recht geschickt so hingestellt, als könne sein Schweigen nur in stereochemischen Auseinandersetzungen für ein Zugeständniss gehalten werden, da die wenigsten Leser(!?) sich ein selbständiges Urtheil bilden könnten! Offenbar will Baeyer damit entschuldigen, dass er auf alle meine anderen Einwände nichtstereochemischer Natur nicht antwortet: Allein auch dieser auf Kosten der Höflichkeit gegen seine Leser angestrengte Versuch, sich wegen seines Schweigens herauszureden, verfängt nicht.

Denn ich hatte Baeyer zwei Einwände stereochemischer Natur gemacht, insofern sich an den oben besprochenen Einwurf betreffs der 10 Hydroterephtalsäuren in meinem Aufsatz[1]) S. 71 der folgende Satz anschliesst:

„Ein ähnlicher Rechenfehler bei der Speculation über die geometrische Isomerie scheint mir übrigens auch S. 305 (Ann. Chem. 251.) vorzuliegen, wo Baeyer von der 2-3-Dibromhexahydroterephtalsäure zu bedenken giebt, dass von ihr nicht weniger als fünf (?!) geometrisch isomere Formen existiren könnten."

So ausserordentlich ausführlich und wohlwollend belehrend Baeyer auf den ersten stereochemischen Punkt meiner Einwendungen, dem gegenüber er, wie schon oben gezeigt, vom rein geometrischen Standpunkt aus leichtes Spiel hatte, eingegangen ist, so vollständig schweigt er sich über diesen zweiten Einwand gegen seine stereochemischen Berechnungen aus. Der Grund ist leicht einzusehen: Baeyer muss eben meinen Vorwurf dieses Rechenfehlers als richtig anerkennen, denn — wie sich Baeyer wohl jetzt auch selbst durch das Studium seines Modells überzeugt haben mag — für das stereochemische Schema der 2-3-Dibromhexahydroterephtalsäure der folgenden Structurformel:



[1]) Dies. Journ. [2] 40, 69.

ergeben sich nicht fünf, wie Baeyer berechnet hatte, sondern sechs geometrisch isomere Formen! — Hier habe ich also direct nachweisen können, dass Baeyer denjenigen Vorwurf stereochemischer Natur, auf den er nicht eingegangen ist, als berechtigt anerkennen muss! Mögen aus diesem einen Beispiel die Leser ihr Urtheil entnehmen betreffs meiner übrigen Einwände nichtstereochemischer Natur, auf deren keinen Baeyer eingegangen ist, und mögen sie danach Baeyer's Wunsch: „man möge nicht meinen, dass er die Richtigkeit derjenigen Vorwürfe anerkenne, auf die er nicht eingehe" beantworten. — Uebrigens hat Baeyer durch diese captatio benevolentiae deutlich gezeigt, dass er selbst recht gut die Schwäche seiner Vertheidigungsart: nur einen einzigen Punkt des Angriffs einer Antwort zu würdigen, alle andern, zum Theil wichtigeren, aber mit vollem Stillschweigen zu übergehen, gefühlt hat. Wenn er nun erst gar erfährt, dass eben dieser eine Punkt gerade von mir dazu ausgewählt war, um ihn zum Vortrag seiner neuen geometrischen Studien behufs meiner Belehrung zu veranlassen, und dadurch den Beweis zu gewinnen, dass es nicht der Ton meiner Angriffe gewesen ist, der sein Schweigen mir gegenüber begründete, sondern dass Baeyer auch mir antwortet, wenn er mir eben über zu sein glaubt!

Nur einen von allen meinen Einwürfen finde ich noch von Baeyer berührt, nämlich den in Betreff des Cirkelschlusses, welcher Baeyer's „Hauptschlussfolgerungen über die Constitutionsverhältnisse der Hydroterephtalsäuren" zu Grunde liegt; und diesen Einwurf sucht Baeyer S. 149 durch einen allgemeinen Appell an das Urtheil der Leser abzuschwächen. Mit diesem Appell kann ich mich vollständig einverstanden erklären, nachdem ich präcisirend hinzugefügt habe, dass es sich nicht um den allgemein gehaltenen Vorwurf, „dass Baeyer sich mit seinen Schlüssen überhaupt im Kreise bewege", handelt (wie man nach Baeyer's Worten S. 149 glauben könnte) — sondern dass ich für den ganz speciellen Fall[1]) der oben bezeichneten Schlussfolgerung durch Citiren

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **40**, 70.

von Baeyer's eigenen Worten den Kreisschluss nachgewiesen habe. —

Wenn Baeyer S. 151 seines Aufsatzes darüber Vermuthungen anstellt, „was mir dunkel(?) vorgeschwebt habe", und in der Unterstellung, „die heutigen Theorien(?) der enantiomorphen Formen seien mir nicht bekannt", eine längere stereometrische Auseinandersetzung über Spiegelbilder folgen lässt — so hat mich der Einblick in diese chemischen(?) Studien an Papier-Sechsecken höchlich amüsirt, und ich will Baeyer daher nur betreffs der letzteren Unterstellung darauf aufmerksam machen, dass er selbst das Bekenntniss hat ablegen müssen:

> „indessen ist man bekanntlich bisher nur in einzelnen Fällen im Stande gewesen, die Forderung dieser Theorie durch das Experiment zu erfüllen".

Danach dürfte es denn doch wohl, vor der Hand wenigstens, ein sehr grosser Unterschied sein: Diese Theorie zu kennen — oder sie andererseits zum Ausgangspunkt und zur Grundlage allgemeiner chemischer Ableitungen zu machen. Und diejenigen Chemiker, welche eben nicht viel Aufhebens von dieser Theorie machen, stehen auf diesem Standpunkt wohl nicht deshalb, weil sie dieselbe nicht kennen, sondern vielmehr deshalb, weil sie dieselbe gut genug kennen, um zu wissen, dass von ihr ein Nutzen für die Chemie zunächst nicht zu erwarten ist. — Gerade die wenigen Fälle, in denen das Auftreten enantiomorpher Formen mit der sogenannten Theorie übereinstimmt, lehren, wie weit die letztere noch davon entfernt ist, uns einen Einblick in das Wesen dieser interessanten Erscheinungen zu gestatten. — Nicht viel anders steht es mit der sogenannten stereochemischen Theorie überhaupt! Dass an manchen Beispielen stereometrische Betrachtungen in interessanter und überraschender Weise eine bildliche Vorstellung für gewisse chemische Erscheinungen und Thatsachen gewähren können, das wird heute wohl Niemand mehr in Abrede stellen wollen und können: Ob aber damit über eine bildliche Darstellung, über einen, allerdings nicht mehr

auf eine Ebene beschränkten, immerhin aber doch nur vergleichenden Ausdruck hinaus Etwas für die Erkenntniss der chemischen Vorgänge gewonnen ist, das ist eine andere, eminent wichtige Frage, von deren Beantwortung die ganze Zukunft unserer Wissenschaft abhängen wird. — Dass die Ansicht derjenigen, welche ohne Weiteres in diesen stereographischen Darstellungen den wahren Ausdruck der räumlichen Beziehung der Atome in den chemischen Molekülen erblicken und daraus, wenn auch noch nicht die Gestalt der Atome, so doch die Form ihrer chemischen Wirkungssphäre ableiten wollen — berechtigt sei, dafür liegt bis heute auch nicht der geringste directe Beweis vor. — Ja vor der Hand kann man sogar darüber noch streiten, ob es nicht schon heisst, Etwas in die Chemie hineinziehen, was an und für sich mit der chemischen Thätigket der Materie Nichts zu thun hat, wenn man derartige stereometrische Betrachtungen selbst nur als Hilfsmittel einer bildlichen Veranschaulichung anwendet. Denn auch bei der bescheidensten Anwendung stereographischer Vorstellungen hängt offenbar der Effect der chemischen Thätigkeit der ein Molekül bildenden Atome nicht mehr immer allein von der Ausgleichung ihrer chemischen Anziehungskräfte ab, sondern ausser dieser gegenseitigen chemischen Bindung der Atome käme unter Umständen für die chemischen Eigenschaften der Moleküle noch etwas Anderes in Betracht, was auf den Begriff der verschiedenen räumlichen Entfernung, je nachdem, mehr oder weniger deutlich hinausläuft. Damit aber wäre eine Vorstellung von dem Wesen, oder präciser gesagt, von der Wirkungsweise der die chemischen Erscheinungen und Eigenschaften beherrschenden Kräfte erreicht, welche man bisher auf das geflissentlichste unserer Wissenschaft fernhalten zu müssen glaubte und, wohl nicht zu ihrem Nachtheil, auch fern gehalten hat! — Mit dieser Ueberlegung hängt es unzweifelhaft zusammen, dass die meisten Chemiker den stereochemischen Speculationen abwartend und kalt gegenüberstehen. Ein Irrthum ist es aber offenbar, wenn Baeyer daraus den Schluss zieht:

„dass die wenigsten Leser stereochemischen Auseinandersetzungen so viel Aufmerksamkeit widmen, um sich ein selbstständiges Urtheil zu bilden".

An der selbstständigen Beurtheilung fehlt es gewiss nicht, nur fällt dieselbe nicht zu Gunsten von Baeyer's Speculationen aus.

Freiburg i. B., Ende Juli 1890.

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium

von

E. von Meyer.

4. Benzoylderivate des Acetonitrils;

von

E. von Meyer.

Das Monobenzoylacetonitril: $C_6H_5.CO.CH_2CN$ (Cyanacetophenon), zuerst von Haller[1]) aus Benzoylcyanessigäther erhalten, wurde von mir auf einem Umwege ans Acetonitril gewonnen: das aus diesem mit Benzonitril und Natrium hervorgehende Imidobenzoylcyanmethyl[2]) liefert, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, glatt Benzoylacetonitril:

$$C_6H_5C(NH).CH_2CN + H_2O + HCl = H_4NCl + C_6H_5CO.CH_2CN.$$

Der voluminöse Niederschlag wurde durch Lösen in Essigäther und durch Fällen mit Petroläther in schneeweissen Nadeln von 80,5°—81° Schmelzpunkt erhalten und stimmte mit dem Cyanacetophenon Haller's völlig überein.

Der Versuch, Benzoyl direct in das Acetonitril einzuführen, ergab eine neue Verbindung: das Dibenzoylacetonitril. Zu dessen Gewinnung wird zu 4 Grm. unter trocknem Aether befindlichem Natrium eine Lösung von 15 Grm. Aceto-

[1]) Bull. soc. 45, 271; 48, 23.

[2]) Holtzwart, dies. Journ. [2] 39, 243.

nitril und 25 Grm. Benzoylchlorid in Aether gefügt. Die lebhafte Reaction mässigt man durch zeitweises Kühlen; wenn sie nachlässt, setzt man noch 2 Grm. Natrium hinzu und digerirt bis zum Verschwinden des Natriums (etwa 8 Stunden lang). Der von der gelbrothen Lösung getrennte, mit Aether gewaschene Niederschlag, Chlor- und Cyannatrium, sowie organische Natriumsalze enthaltend, wird in Wasser eingetragen, die Lösung mit Aether von öligen Gemengtheilen befreit und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Die voluminöse Fällung liefert durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) schöne seideglänzende Nadeln (156,5° Schmelzpunkt) von der Zusammensetzung des Dibenzoylacetonitrils: $C.(COC_6H_5)_2H.CN$.

	Gefunden:	Berechnet:
C	76,2 [1])	77,10 %
H	4,6	4,42 „
N	5,6	5,62 „.

Die Verbindung liefert durch Lösen in verdünntem Ammoniak, Zusatz von Silbernitrat und Neutralisiren mit Salpetersäure ein Silbersalz: $C(COC_6H_5)_2Ag.CN$ (Ag gefunden 30,03%; berechnet 30,3%).

Die Analysen wurden von Hrn. cand. chem. Warmington ausgeführt; auch bei anderen Versuchen hatte ich mich der Hülfe desselben zu erfreuen, wofür ich ihm bestens danke.

Die Ausbeute an Dibenzoylacetonitril ist sehr wechselnd; bei dem oben beschriebenen Versuche wurden 3—4 Grm. gewonnen. Die Reaction ist complicirt: die Entwicklung von Methan und Bildung von Cyannatrium weisen auf folgende Zerlegung des Acetonitrils:

$$2CH_3CN + Na_2 = CH_4 + CNNa + CH_2NaCN.$$

Aus dem Natriumacetonitril bildet sich mit Benzoylchlorid vorübergehend Monobenzoylacetonitril, welches sofort mit Natrium und Benzoylchlorid in Dibenzoylacetonitril übergeht, dessen Natriumsalz sodann entsteht. Das Cyannatrium setzt sich zum Theil mit Benzoylchlorid zu Benzoylcyanid um, welches in der ätherischen Lösung gefunden wird.

---

[1]) Da die Substanz ausserordentlich schwer verbrannte, wurden stets zu niedrige Werthe für C gefunden.

Das Dibenzoylacetonitril ist auffallend beständig gegen Alkalien; es kann damit in wässriger oder alkoholischer Lösung ohne Zersetzung gekocht werden. Wird es dagegen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) erhitzt, so entwickelt sich allmählich Kohlensäure; daneben bilden sich Benzoësäure und Acetophenon, welche, mit Wasserdampf übergetrieben, nachgewiesen wurden, während in Lösung Ammoniak enthalten war. Die Zersetzung des Dibenzoylacetonitrils lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C(COC_6H_5)_2H.CN + 3H_2O = CO_2 + C_6H_5COCH_3 + C_6H_5COOH + H_3N.$$

Primär wird Benzoësäure neben Cyanacetophenon entstanden sein, welches durch weitere Spaltung etc. die andern Produkte geliefert hat.

Durch Erwärmen des trocknen Silbersalzes

$$C(COC_6H_5)_2AgCN$$

mit Jodmethyl und Aether (auf 100° im Rohr) wurde neben Dibenzoylacetonitril ein in verdünntem Ammoniak nicht löslicher Körper erhalten, welcher aus Essigäther in glänzenden Nadeln von 214° Schmelzpunkt krystallisirte. Wegen Mangels an Material konnte nicht festgestellt werden, ob derselbe der gesuchte Methyläther: $C(COC_6H_5)_2(CH_3)CN$, also α-Dibenzoylcyanäthyl war.

Weitere Versuche sollen entscheiden, ob dem Dibenzoylacetonitril in der That die angenommene Constitution zukommt. Denn nach seinem Verhalten kann dasselbe ebenso gut neben einem Benzoyl ein Oxybenzyliden enthalten, also der Benzhydroxamsäure analog zusammengesetzt sein:

$$C\begin{cases}(COC_6H_5)\\ C(OH).C_6H_5\\ CN\end{cases}.$$

Versuche, in das Acetonitril andere Säureradicale einzuführen, sollen noch ausgeführt werden.

Leipzig, im Juli 1890.

5. Ueber eine Fehlerquelle bei Schwefelsäure-Bestimmungen;

von

E. von Meyer.

Bei der Ausführung mehrerer Schwefelbestimmungen in Braunkohlen fand Hr. Dr. Holtzwart im hiesigen Laboratorium derartig widersprechende Resultate, dass sich die Annahme aufdrängte, ein Theil der Schwefelsäure sei während des Abdampfens der grossen Flüssigkeitsmengen in diese gelangt. Einige, mit schwefelsäurefreiem destillirten Wasser angestellte Versuche bestätigten die Richtigkeit der Vermuthung, dass aus dem Leuchtgas, welches nie absolut schwefelfrei ist, nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure dem Wasser zugeführt werden.

Hr. Dr. Holtzwart hat 2 Lit. reinen Wassers in einer, auf hohem Wasserbade stehenden Porzellanschale bis auf etwa 50 Ccm. eingedampft, was 6 Stunden dauerte. Danach wurde der Rest mit Salzsäure und Chlorbaryumlösung versetzt. Gewonnen wurden: 0,0426 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01462 Grm. SO_3 (auf 1 Lit. Wasser also 0,00731 Grm. SO_3).

Wurde das gleiche Wasser durch Destillation auf ein kleines Volum eingedampft, so war in dem Rest keine Spur Schwefelsäure nachweisbar.

Hr. cand. chem. Bechert hat auf meine Veranlassung einen ähnlichen Versuch angestellt. In einer Platinschale wurde allmählich 1 Lit. reines Wasser über einer kleinen Bunsenflamme verdampft, derart dass stets 40—50 Ccm. Wasser in der Schale waren. Dauer des Versuches: 12 Stunden. Der Rest des Wassers lieferte 0,0309 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0106 Grm. SO_3.

Hier wurde also eine relativ grössere Menge SO_3, als beim ersten Versuch gefunden, was sich aus der längeren Dauer des Verdampfens erklärt.

Diese Beobachtungen mahnen zur Vorsicht, namentlich bei der Ausführung von Wasser-Analysen, überhaupt bei Schwefelbestimmungen, zumal wenn grosse Flüssigkeitsmengen abgedampft werden müssen.

Leipzig, Juli 1890.

Ueber Benzolsulfon-o-amidobenzamid und dessen Anhydrid;

von

E. Franke.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige.)

Das Benzolsulfon-o-amidobenzamid: $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH.SO_2C_6H_5\end{cases}$ bildet sich leicht durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf o-Amidobenzamid und krystallisirt aus Benzol oder heissem Wasser in weissen Nadeln von 166° Schmelzpunkt. Seine Zusammensetzung wurde durch eine vollständige Analyse bestätigt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,52	56,46 %
H	4,35	4,17 „
N	10,14	10,40 „
S	11,60	11,76 „.

Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, bildet obiges Amid ein Salz in weissen Nadeln: $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.HCl.$

Sehr leicht und unter verschiedenen Bedingungen giebt das Benzolsulfon-o-amidobenzamid Wasser ab und geht in ein Anhydrid über. Diese Umwandlung vollzieht sich schon durch Auflösen des Amids in Alkohol, ferner durch Erhitzen desselben auf etwa 210°, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, sowie durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Das so gebildete Anhydrid krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 145°—146° schmelzenden Nadeln, ist selbst in heissem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{13}H_{10}N_2SO_2$:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	60,47	60,28	60,70 %
H	3,88	3,75	4,03 „
N	10,85	10,95	10,87 „
S	12,40	12,58	12,34 „.

Das Anhydrid bildet Salze dadurch, dass es 1 At. Wasserstoff gegen Metalle austauscht. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Anhydrid, Kalihydrat und Jodmethyl wurde der Methyläther, $C_{13}H_9(CH_3)N_2SO_2$ gewonnen, welcher in Nädelchen von 116° Schmelztemperatur krystallisirt.

Versuche über das Verhalten von Aethylsulfonchlorid, Sulfurylchlorid u. a. zu o-Amidobenzamid sind im Gange; ich hoffe, bald darüber ausführlich berichten zu können.

Leipzig, Juli 1890.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren;

von

A. G. Ekstrand.

Derivate der β-Naphtoësäure.

Um in die β-Naphtoësäure eine Nitrogruppe einzuführen, habe ich das gleiche Verfahren eingeschlagen, wie für die α-Naphtoësäure angegeben ist.[1]) Die β-Naphtoësäure wurde nämlich entweder in Eisessig gelöst, und zur heissen Lösung rothe rauchende Salpetersäure im Ueberschuss gesetzt und nachher einige Zeit mässig erwärmt; beim Erkalten erstarrte dann das Ganze und wurde auf dem Saugfilter von der Mutterlauge befreit. Oder die β-Naphtoësäure wurde in trocknem Zustande mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. durchfeuchtet und nachher gelinde erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe nachgelassen. Von diesen Methoden gebe ich der letzteren, weil einfacher und ausgiebiger, den Vorzug.

Die Nitrirung verläuft hier in mehreren Beziehungen anders, als bei der α-Naphtoësäure, indem theils die Anzahl der gebildeten isomeren Mononitrosäuren grösser ist, theils kein Mononitronaphtalin gebildet wird, was darauf hindeutet, dass die Carboxylgruppe in der β-Naphtoësäure ungleich fester gebunden ist, als in der α-Naphtoësäure, was auch durch andere Thatsachen bestätigt wird.

Die Trennung der entstandenen isomeren Nitro-β-naphtoësäuren bot besondere Schwierigkeiten.

Das rohe Nitrirungsprodukt wurde mit viel Wasser gewaschen, um die Salpetersäure zu entfernen, dann mit Sodalösung digerirt, und die klare Lösung zum Krystallisiren verdunstet. Das erhaltene Natriumsalz war verhältnissmässig schwer löslich in kaltem Wasser und konnte daher durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Beim Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure gab es eine bei 293° schmelzende Nitro-β-naphtoësäure. In der Mutterlauge waren die Natriumsalze mehrerer Säuren enthalten, welche sich beim Verdampfen in

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 155.

klebrigen, äusserst leicht löslichen Krystallen absetzten, aber sich durch Umkrystallisiren nicht trennen liessen. Andere Salze der Säuren, wie z. B. die Baryum- und Calciumsalze, waren wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Mangels kennzeichnender Eigenschaften auch nicht als Trennungsmittel geeignet. Ebenso wenig führte die Behandlung der Säuren selbst mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, zum Ziele; die Löslichkeitsverhältnisse waren nicht hinreichend verschieden, um eine Trennung herbeizuführen. Ueberdies zeigten die erhaltenen Krystallisationsfractionen viel zu niedrige und schwankende Schmelzpunkte, um daraus einen Schluss auf die Reinheit zu erlauben, besonders weil ein Gemisch zweier oder mehrerer Säuren immer einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als die am niedrigsten schmelzende Säure besass. Nach vielen Versuchen habe ich daher folgendes Verfahren benutzt.

Aus der Lösung der Natriumsalze wurden die freien Säuren mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, in Alkohol gelöst und durch trocknes Chlorwasserstoffgas in ihre Aethyläther übergeführt. Diese Aether wurden zuerst mit Ligroïn gekocht, wobei ein leicht und ein schwer löslicher Theil erhalten wurde. Der schwer lösliche Theil des Aethergemisches wurde nach erneutem Auskochen mit wenig Ligroïn bis zum constanten Schmelzp. 121° aus Alkohol umkrystallisirt. Der leicht lösliche Theil wurde dagegen in Benzol gelöst, und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen; es trat dabei zuerst eine Krystallisation von dünnen, längeren oder kürzeren Blättern ein, die nach längerem Stehen mit langen, harten und dicken Nadeln untermischt wurden. Beiderlei Krystalle wurden womöglich durch Auslesen getrennt. Die Blätter waren schon so ziemlich rein und erwiesen sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol als identisch mit der obigen bei 121° schmelzenden Verbindung. Die dicken Nadeln waren dagegen nicht einheitlich, sondern gaben nach Wiederauflösen in Benzol oft noch eine Krystallisation von Blättern. Nachdem die Blätter so grösstentheils entfernt waren, krystallisirten lange Nadeln, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 111° schmolzen. Die dem letzteren Aether entsprechende Säure schmilzt bei 293° und giebt das oben erwähnte schwer lösliche Natriumsalz. Dem bei 121° schmelzenden Aether entspricht eine bei 288°

schmelzende Säure. Das ganze Aethergemisch bestand fast nur aus diesen beiden Verbindungen, in der Mutterlauge waren zwar, wie ich gefunden, wahrscheinlich noch drei Aether, von denen aber zwei nur spurenweise, vorhanden. Es wurde versucht, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol sowohl die Aether wie auch die aus den Aethern gewonnenen Säuren zu reinigen, aber ohne befriedigendes Resultat. Nur ein bei 131° schmelzender Aether ist in dieser Weise rein erhalten worden; die demselben entsprechende Säure ist aber beim Versuche, den Aether mit concentrirter Schwefelsäure zu verseifen, ganz verbrannt worden, daher noch unbekannt.

Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 293°.

Diese Säure wird am besten durch Umkrystallisiren ihres Natriumsalzes gereinigt. Sie ist schwer löslich auch in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, haarfeinen, gelblichen Nadeln, die gegen 660 Thle. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung brauchen. Der Schmelzpunkt lag constant bei 293°; Graeff[1]) giebt 295° an.

0,2441 Grm. gaben bei 17,4° und 761 Mm. 14 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
N	6,78	6,45 %.

Bei einem mit 350 Grm. β-Naphtoësäure ausgeführten Nitrirungsversuche habe ich gegen 56 Grm. reine und trockne Nitrosäure vom Schmelzp. 293° direct durch Abscheidung ihres Natriumsalzes aus dem ursprünglichen Säuregemisch erhalten; ein anderes Mal war die Ausbeute jedoch eine andere, und zuweilen habe ich nur ganz wenig von dieser Säure in ihrem Natriumsalze abscheiden können, obwohl die Versuchsbedingungen immer thunlichst dieselben geblieben sind.

Der Aethyläther wurde sowohl durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas wie auch durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhalten; krystallisirte aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 111°, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, krystallisirte aber beim Erkalten

[1]) Ber. 16, 2252.

grösstentheils wieder aus; leicht löslich in warmem Ligroin und besonders in Benzol.

1. 0,1810 Grm. gaben 0,4202 Grm. CO_2 und 0,0766 Grm. H_2O.
2. 0,1849 Grm. gaben 0,4318 Grm. CO_2 und 0,0780 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_6NO_2CO_2C_2H_5$:
C	63,31	63,65	63,67 %
H	4,69	4,65	4,49 „.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2CO_2Na + 2H_2O$, bildete dünne, goldglänzende, rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in warmem, aber schwer löslich in kaltem Wasser und daher zur Reinigung der Säure sehr geeignet. Wenn die Säure dagegen mit grösseren Mengen ihrer Isomeren vermischt vorkommt, versagt diese Trennungsmethode ihren Dienst, weil das Gemisch der Natriumsalze leicht löslich ist.

0,3149 Grm., mehrere Tage im Exsiccator getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 130°—140° 0,0432 Grm. H_2O = 13,71 %; ber. 13,09% H_2O.

0,2979 Grm., getrocknet bei 130°, gaben 0,0862 Grm. Na_2SO_4 = 9,36 % Na; ber. 9,62% Na.

Das Baryumsalz $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, aus der Säure durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat erhalten, krystallisirte in feinen, gelben Nadeln oder Schuppen, sehr schwer löslich, auch in warmem Wasser.

0,3325 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 160°–170° 0,0370 Grm. H_2O = 11,12 %; ber. 11,23% H_2O. Der Rückstand, 0,2955 Grm., gab 0,1213 Grm. $BaSO_4$ = 24,13% Ba; ber. 24,07% Ba.

Graeff[1]) giebt an, aus dieser Säure ein saures Baryumsalz von der Zusammensetzung:

$6[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba] + C_{10}H_6NO_2CO_2H + 24H_2O$ erhalten zu haben; aber obwohl ich in derselben Weise verfahren wie Graeff, ist es mir nicht gelungen ein derartiges Salz in fassbarer Menge zu bekommen, denn auch die Mutterlauge des obigen Salzes gab beim Eindampfen eine Krystallisation, die wenigstens dem Anscheine nach der vorigen Verbindung ganz ähnlich war.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca + 3^1/_2H_2O$, wie

[1]) Ber. 16, 2253.

das Baryumsalz dargestellt, bildet kleine Nadeln, oft zu harten, sternförmigen Aggregaten vereinigt; löslich in 930 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

33,4725 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,0365 Grm. Rückstand.

0,3601 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 135° 0,0405 Grm. H_2O = 11,24%; ber. 11,77% H_2O; der Rückstand, 0,3196 Grm., gab 0,0907 Grm. $CaSO_4$ = 8,32% Ca; ber. 8,47% Ca.

Graeff[1]) hat auch ein Kaliumsalz dargestellt, welches lufttrocken der Zusammensetzung $C_{10}H_6NO_2CO_2K+H_2O$ entsprach.

Von demselben sind auch einige Aether untersucht worden, nämlich der Methyläther vom Schmelzp. 112°, der Aethyläther vom Schmelzp. 109° und der Isopropyläther vom Schmelzp. 75°—76°.

Das Nitril, $C_{10}H_6NO_2CN$, ebenfalls von Graeff dargestellt, bildete je nach den Verhältnissen lange, goldglänzende Nadeln oder farnkrautartige Gebilde vom Schmelzpunkte 172°—173°.

Um womöglich zu entscheiden, ob in der vorliegenden Nitro-β-naphtoësäure die Nitro- und Carboxylgruppe im selben Benzolkern stehen, habe ich die Säure in stark alkalischer Lösung auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat oxydirt, indem eine concentrirte Lösung des Permanganates portionenweise bis zur bleibenden Rothfärbung hinzugefügt wurde. Nach Entfärbung mit Alkohol wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein decantirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Das erhaltene Extract war sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und wurde zuerst aus Alkohol umkrystallisirt, woraus zähe, warzenförmige Aggregate von feinen Nadeln anschossen, deren Schmelzpunkt gegen 192° lag. Die Verbindung war stickstofffrei. Nach Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Substanz in ganz ähnlichen, etwas klebrigen Warzen von feinen Nadeln erhalten, die um 200° zu schmelzen anfingen, aber erst bei höherer Temperatur vollständig geschmolzen waren.

[1]) „Zur Kenntniss der Mononitronaphtalincarbonsäuren", Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1883. Ber. 16, 2246.

0,1697 Grm. gaben 0,3095 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_9H_6O_6$:
C	49,67	51,43 %
H	3,41	2,86 „.

Die Ausbeute an dieser Säure war sehr gering, und weil ich wegen Mangels an Substanz dieselbe nicht ganz rein erhalten konnte, beansprucht die obige Analyse natürlich nicht, die Zusammensetzung des Oxydationsproduktes zu entscheiden, aber nach analogen Verhältnissen muss die Oxydation eines Naphtoësäurederivates mit Kaliumpermanganat mit grösster Wahrscheinlichkeit als Hauptprodukt entweder ein Derivat der Phtalsäure oder das einer Benzoltricarbonsäure geben und zwar im letzten Falle dasjenige der sogenannten Trimellithsäure, deren Constitution nach Krinos[1]) der Stellung 1. 2. 4. der Carboxylgruppen entspricht, eine Stellung, die sich bei einer aus der β-Naphtoësäure durch Oxydation hervorgegangenen Benzoltricarbonsäure wiederfinden muss. Erwähnung verdient, dass das Produkt im Aussehen und in Bezug auf Löslichkeit den Angaben über die Trimellithsäure einigermassen entsprach; der Schmelzpunkt der letzteren liegt jedoch nach Baeyer[2]) bei 216°. Es wäre auch möglich, dass die Nitro-β-naphtoësäure bei der Oxydation eine Oxyphtalsäure ergeben, um so mehr, weil wie ich früher[3]) gezeigt, die Perinitro-α-naphtoësäure unter denselben Bedingungen einmal eine Oxyphtalsäure ergeben hat; aber die Zusammensetzung derselben (C = 52,74 %, H = 3,29 %) weicht noch mehr als die der Trimellithsäure von den gefundenen Analysenzahlen ab, zudem stimmen die Eigenschaften des Produktes weniger mit denjenigen der Oxyphtalsäuren überein.

Wie man auch das Oxydationsprodukt auffassen mag, sei es als Trimellithsäure, sei es als Oxyphtalsäure, liegt die Annahme am nächsten, dass die Nitro- und Carboxylgruppe verschiedenen Benzolkernen zugehören.

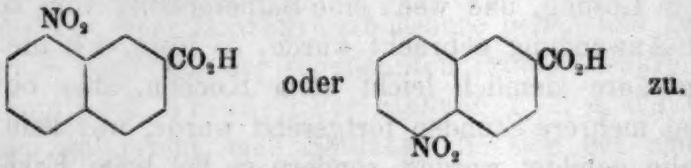
Was den Oxydationsprocess selbst betrifft, so tritt ein bestimmter Unterschied zwischen den Derivaten der α- und β-Naphtoësäure hervor, indem bei der β-Naphtoësäure der die Carboxylgruppe enthaltende Benzolkern vorzugsweise intact

[1]) Ber. 10, 1491.
[2]) Ann. Chem. Supl. 7, 40.
[3]) Dies. Journ. [2] 38, 165.

bleibt, was ich auch bei anderen Derivaten gefunden habe, dagegen bei der α-Naphtoësäure nicht der Fall zu sein scheint. Auch in anderer Hinsicht ist ein Unterschied bemerkbar; denn während die beiden bekannten Mononitro-α-naphtoësäuren beim Erhitzen mit Salpetersäure ihre Carboxylgruppe leicht gegen eine Nitrogruppe austauschen, habe ich bei der Nitro-β-naphtoësäure dasselbe Verfahren ohne Resultat versucht. Bei der Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,21 blieb die Nitro-β-Naphtoësäure ganz unverändert, trotz lange fortgesetztem Kochen am Kühler. Wenn die Salpetersäure stärker genommen wurde, ging mehr und mehr von der Nitrosäure in Lösung, und wenn eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in Anwendung gebracht wurde, so löste sich die Nitro-β-naphtoësäure ziemlich leicht beim Kochen, aber obwohl das Kochen mehrere Stunden fortgesetzt wurde, war kein Dinitronaphtalin gebildet worden, sondern es fiel beim Erkalten eine Krystallmasse aus, die in Ammoniak vollständig löslich war, und auch in der salpetersauren Mutterlauge war kein indifferenter Körper vorhanden. Die ausgeschiedene Substanz war, nach dem Schmelzpunkte zu schliessen, grösstentheils unveränderte Nitro-β-naphtoësäure, doch schien ein geringer Theil davon in eine Dinitro-β-naphtoësäure übergeführt zu sein. Die Carboxylgruppe ist also in der vorliegenden Mononitro-β-naphtoësäure ungleich fester gebunden, als in den beiden bekannten Nitro-α-naphtoësäuren.

Es bleibt noch zu entscheiden, ob die Nitrogruppe eine α- oder β-Stellung einnimmt, eine Frage, zu deren Lösung ich die entsprechende, gleich unten beschriebene Amidosäure herangezogen habe; es war nämlich auf Grund mehrerer Analogien wahrscheinlich, dass die Carboxylgruppe der Amidosäure sich leicht würde entfernen lassen, entweder durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre oder durch Destillation mit Baryumoxyd. Jenes Verfahren führte nicht zum Ziel, wenigstens nicht bei einer Temperatur von 170° bis 180°; die Amidosäure schien nach dem Versuche ganz unverändert zu sein. Der Versuch mit Baryumoxyd gelang besser. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges der Säure und des Oxydes in einem kleinen Verbrennungsrohre destillirte ein Oel über, welches mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wurde;

die filtrirte Lösung gab auf Zusatz von Ammoniak eine Trübung, woraus allmählich lange Nadeln anschossen, die den eigenthümlichen Geruch des α-Naphtylamins besassen und in Wasserlösung mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag gaben. Die alkoholische Lösung, mit etwas Stickstofftrioxyd und Chlorwasserstoffsäure versetzt, nahm eine intensive, bald verschwindende, blauviolette Farbe an. (Liebermann's Reaction auf α-Naphtylamin.) Es muss hieraus geschlossen werden, dass die Nitrogruppe eine α-Stellung einnimmt. Wahrscheinlich kommt der Nitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 293° daher eine der Constitutionsformeln



zu.

Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 232°

wurde erhalten, indem die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure mit Ferrosulfat reducirt wurde, bis das ausgeschiedene Ferrihydrat eine braunschwarze Farbe angenommen. Auf Zusatz von Essigsäure zum Filtrate fiel die Amidosäure in kleinen, glänzenden Schuppen aus, die violett gefärbt waren und unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln hervortraten; krystallisirte aus Alkohol ebenfalls in kleinen Blättern und war auch in kochendem Wasser etwas löslich. Am besten wird die Säure aber aus warmem, schwachem Weingeist umkrystallisirt. Kann auch sublimirt werden, wobei sie als farblose Nadeln oder Schuppen auftritt.

0,2154 Grm. gaben 0,5534 Grm. CO_2 und 0,0963 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH_2CO_2H$:
C	70,06	70,58 %
H	4,96	4,81 „ .

Das Calciumsalz $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 4H_2O$, erhalten durch Kochen der Amidosäure mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalkes mit Kohlendioxyd, war leichtlöslich und krystallisirte in kurzen, grauvioletten Nadeln.

0,4463 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0670 Grm. H_2O = 15,01 %; ber. 14,87 % H_2O; der Rückstand, 0,3793 Grm., gab 0,1267 $CaSO_4$ = 9,82 % Ca; ber. 9,71 % Ca.

Die Amidosäure geht auch mit den gewöhnlichen Mineralsäuren salzartige Verbindungen ein.

Das Chlorhydrat, durch Kochen der Amidosäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten, krystallisirte beim Erkalten der Lösung in langen, etwas violett gefärbten Nadeln; schwerlöslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

0,1635 Grm., getrocknet bei 130°, gaben 0,1109 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH_2CO_2H.HCl$:
Cl	16,75	15,88 %

Die Verbindung enthielt, wie es scheint, noch etwas freie Chlorwasserstoffsäure.

Das Nitrat krystallisirte in grossen, bräunlichen Nadeln, die beim Erhitzen zersetzt wurden.

0,1989 Grm., getrocknet bei 100°, gaben 0,3846 Grm. CO_2 und 0,0758 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH_2CO_2H.HNO_3$:
C	52,74	52,80 %
H	4,22	4,00 „ .

Das Sulfat bildete fast farblose Nadeln.

0,1508 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Kaliumchlorat und Soda 0,0746 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $(C_{10}H_6NH_2CO_2H)_2H_2SO_4$:
S	6,79	6,77 %

Die Lösungen aller dieser Verbindungen waren kirschroth.

Monoacetylamido-β-naphtoësäure.

Die Amidosäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler einige Stunden in gelindem Sieden erhalten, ohne dass die Säure gelöst wurde. Um das Essigsäureanhydrid zu entfernen, wurde dann mehrmals mit Alkohol zur Trockne verdampft, und der Rückstand schliesslich mit Alkohol erhitzt, auf das Filter genommen und mit warmem Alkohol nachgewaschen. Es blieb ein grauweisses, krystallinisches Pulver, welches bei 291° schmolz, zurück. In Alkohol war es sehr schwer löslich, löslicher dagegen in warmem Eisessig, woraus die Acetylverbindung in kleinen Tafeln krystallisirte.

0,1790 Grm. gaben 0,4460 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH.C_2H_3OCO_2H$:
C	67,99	68,12 %
H	[1])	4,80 „ .

[1]) Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

Beim Uebergiessen dieser Amidosäure mit Essigsäureanhydrid war keine Selbsterhitzung merkbar, wie bei der Isomeren vom Schmelzp. 219°.

Die Versuche, ein Diacetylderivat zu bekommen, gaben negatives Resultat; auch beim Erhitzen der Amidosäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130° im zugeschmolzenen Rohre war das Hauptprodukt nur ein Monoacetylderivat.

Um ein Mononitroderivat der vorstehenden Monoacetylamidosäure zu bekommen, worin die eintretende Nitrogruppe möglicherweise Ortho- oder Peristellung zur Amidogruppe einnehmen könnte, und welches daher ein gewisses Interesse versprach, habe ich die Acetamidosäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Eisessig aufgeschlämmt, etwas Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. hinzugesetzt und nachher bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser allmählich ein aus gelben Nädelchen bestehender Niederschlag aus, der jedoch kein einheitliches Produkt war. Er war nämlich theilweise leicht, theilweise schwer löslich in heissem Alkohol; der leicht lösliche Theil krystallisirte in langen Nadeln, die gegen 290° schmolzen, aber ihrer Hauptmasse nach aus einem Dinitroderivate bestanden, wie eine Analyse gab; auch der schwer lösliche Theil gab dasselbe Analysenresultat. Die Nitrirungsversuche gaben also nicht die zu erwartenden Resultate und wurden nicht weiter fortgesetzt. Nur soviel mag hervorgehoben werden, dass bei dieser Monoacetamidosäure die Nitrirung anders zu verlaufen scheint, als bei den weiter unten zu beschreibenden Isomeren.

Einwirkung von Chlor auf die Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 232°.

In eine mit etwas Jod versetzte heisse Eisessiglösung der Amidosäure wurde Chlorgas eingeleitet, wobei anfangs ein Niederschlag entstand (das Chlorhydrat der Amidosäure), der bei fortgesetztem Einleiten von Chlorgas und Erwärmen wieder gelöst wurde. Nach Uebersättigen mit Chlor, so dass die kalte Lösung stark danach roch, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit warmem Wasser behandelt; die dadurch erhaltene Lösung gab beim Verdunsten einen Rückstand von Chlorammonium, welches sich während der

Reaction gebildet hatte. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproduktes wurde mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, wobei ein Theil in Lösung ging, ein anderer Theil ungelöst blieb, welch letzterer, von warmem Eisessig aufgenommen, daraus in hell orangefarbigen Nadeln krystallisirte, die unter Aufblähen, bei 235° schmolzen. Die Verbindung war stickstofffrei.

1. 0,1822 Grm., getrocknet bei 100°, gaben 0,2487 Grm. CO_2 und 0,0432 H_2O.
2. 0,1709 Grm. gaben 0,3280 Grm. AgCl.
3. 0,1484 Grm. gaben 0,2031 Grm. CO_2 und 0,0275 H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_3Cl_5OHCO_2H$:
C	37,22	—	37,33	36,62 %
H	2,63	—	2,02	1,38 „
Cl	—	47,48	—	48,68 „.

Gemäss den Analysen mag die Substanz ihrer Hauptmasse nach das Dichlorid einer Trichloroxy-β-naphtoësäure gewesen sein. Weil aber der Chlorgehalt etwas zu gering ausgefallen war, was möglicherweise auf Rechnung niedriger Chlorirungsstufen zu schreiben wäre, behandelte ich eine heisse Eisessiglösung der Substanz wieder mit Chlorgas bis zur Uebersättigung und erhitzte nachher auf dem Wasserbade, bis der Chlorgeruch verschwunden war. Es krystallisirte eine Verbindung in schwach rothgelben Nadeln, die unter Aufblähen bei 238° schmolzen und auch in anderen Beziehungen dem ursprünglichen Körper ähnelten.

0,1578 Grm. gaben 0,2170 Grm. CO_2 und 0,0288 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3Cl_5OHCO_2H$:
C	37,50	36,62 %
H	2,02	1,38 „.

Die Zusammensetzung war somit auch unverändert geblieben, und ich kann mir dies nur so erklären, dass das höchste Chlorirungsprodukt, welches unter den vorhandenen Bedingungen gebildet werden kann, das Dichlorid der Trichloroxysäure ist, dass aber dieses sehr leicht, schon beim wiederholten Erhitzen seiner Eisessiglösung, etwas Chlorwasserstoff abspaltet.

Bei anderen Chlorirungsversuchen verfuhr ich in derselben Weise, nur liess ich die mit Chlor übersättigte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit ruhig stehen, wobei theils Chlorammonium, theils ein in Wasser unlöslicher, purpurrother, flockiger Körper abgeschieden wurde, der letztere jedoch in zu geringer Menge. Das essigsaure Filtrat lieferte beim Verdunsten eine Krystallmasse, die zum Entfernen von Chlorammonium und überschüssigem Chlor zuerst mit warmem Wasser und dann mit einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd digerirt wurde. Aus Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich war, krystallisirte die Verbindung sodann in bräunlichen Blättern, die gegen 234°, obwohl nicht scharf, schmolzen.

1. 0,2257 Grm. gaben 0,3102 Grm. AgCl.
2. 0,2034 Grm. gaben 0,2765 Grm. AgCl.
3. 0,2069 Grm. gaben 0,3454 Grm. CO_2 und 0,0408 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$C_{10}H_3Cl_3OHCO_2H$:	$C_{10}H_2Cl_3O_2CO_2H$:
C	—	—	45,52	45,28	43,21 %
H	—	—	2,17	1,71	0,98 „
Cl	34,00	33,63	—	36,53	34,86 „.

Weil der Körper stickstofffrei war und das gefundene Analysenresultat anzudeuten schien, dass ein Gemisch von verschiedenen Chlorderivaten vorlag, wurde die Substanz nochmals mit Chlorgas in warmer Eisessiglösung behandelt, und die jetzt erhaltene Krystallmasse nach Digeriren mit schwefeldioxydhaltigem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, wobei harte Aggregate von Blättern anschossen, die unter Aufblähen bei 237° schmolzen.

1. 0,1936 Grm. gaben 0,3200 Grm. CO_2 und 0,0380 Grm. H_2O.
2. 0,2019 Grm. gaben 0,2790 Grm. AgCl.

Gefunden: C = 45,09; H = 2,17; Cl = 34,18.

Die Analyse gab also auch nach der erneuten Chlorbehandlung dieselbe Zusammensetzung an, weshalb das Produkt als nicht ganz einheitlich anzusehen war, obwohl es auch nach dem Umkrystallisiren dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt hatte.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_3Cl_3OHCO_2)_2Ca+5H_2O$, aus der Säure durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, krystallisirte in langen, gelben Nadeln, die auch in warmem Wasser schwer löslich waren.

0,0924 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0118 Grm. H_2O = 12,77 %; ber. 12,66 % H_2O; der Rückstand, 0,0806 Grm., gab 0,0168 Grm. $CaSO_4$ = 6,13 % Ca; ber. 6,44 %.

Das bei den letzt erwähnten Versuchen erhaltene Produkt enthielt durchgängig 2 Atome Chlor weniger als das zuerst erhaltene, was darauf hindeutet, dass schon die Behandlung mit Schwefeldioxyd hinreicht, um das additive Chlor zu entfernen. Uebrigens kann aus den angeführten Analysen nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob eine Trichlornaphtochinon-β-carbonsäure oder eine Trichloroxy-β-naphtoësäure als Hauptprodukt der Einwirkung von Chlor auf die Amido-β-naphtoësäure hervorgeht. Es müssen zur Entscheidung dieser Frage auch einige Reactionen des Produktes studirt werden, was mein gegenwärtiges Material nicht zuliess, besonders weil gleichzeitig mehrere Chlorderivate gebildet wurden und den grössten Theil ein in Eisessig leicht lösliches Harz ausmachte, welches nicht untersucht worden ist.

Ausser den oben von mir als Trichloroxy-β-naphtoësäure und deren Dichlorid angeführten Verbindungen habe ich geringe Mengen von noch zwei anderen krystallinischen Substanzen isoliren können, von denen die eine aus Alkohol in wohl ausgebildeten orangerothen Tafeln vom Schmelzp. 220° krystallisirte, die andere ein ziegelrothes Pulver bildete, welches von allen Chlorderivaten am schwersten löslich war und bei 277° schmolz.

Die bei 220° schmelzenden Tafeln waren nach einer Chlorbestimmung wahrscheinlich eine Dichlornaphtochinon-β-carbonsäure.

0,1142 Grm. gaben 0,1175 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3Cl_2O_2CO_2H$:
Cl	25,46	26,19 %.

Das rothe bei 277° schmelzende Pulver enthielt dagegen etwas mehr Chlor, nämlich 28,34 %, woraus man jedoch keinen Schluss über seine Zusammensetzung ziehen kann.

Unter der Voraussetzung, dass die hier zu besprechende Amido-β-naphtoësäure die Constitution (2,5) oder (2,8) besitzt, mag es von einigem Interesse sein, den Unterschied zwischen dieser Säure und der Amido-α-naphtoësäure (1,5) bei der Be-

handlung mit Chlor hervorzuheben. Während diese[1]) eine gute Ausbeute an Dichlornaphtochinon-α-carbonsäure als einziges oder doch ganz überwiegendes Produkt liefert, scheint die Amido-β-naphtoësäure grösstentheils verharzt zu werden; daneben entstehen vorzugsweise Chloradditionsprodukte von mehr oder weniger chlorirten Oxynaphtoësäuren, wahrscheinlich gemengt mit kleinen Quantitäten von chlorirten Naphtochinon-β-carbonsäuren. Die Reaction verläuft daher bei starkem Erhitzen und raschem Chlorstrome wenigstens theilweise nach dem Schema:

$$C_{10}H_6NH_2CO_2H + H_2O + 8Cl = NH_4Cl + 2HCl + C_{10}H_3Cl_5OH \cdot CO_2H$$

was natürlich voraussetzt, dass der Eisessig nicht ganz wasserfrei gewesen ist.

Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 248°.

Diese Säure wurde am Besten dargestellt durch Erwärmen der Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 293° mit rother rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung. War nicht zu viel Salpetersäure angewandt worden, so schied sich die Dinitrosäure bald in wohl ausgebildeten Prismen aus. Es entstanden dabei weder andere Dinitrosäuren in fassbarer Menge noch höher nitrirte Säuren; nicht einmal durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure ist es mir gelungen, die Dinitrosäure höher zu nitriren.

Die Säure löste sich in 61 Thln. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur, war leichter löslich in warmem Alkohol, Aether und Eisessig; schwer löslich in Benzol; krystallisirte in kleinen, harten, rektangulären Prismen von hellgelber Farbe, deren Schmelzp. bei 248° lag.

6,818 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösung gaben 0,1108 Grm. bei 100° getrockneten Rückstandes.
0,2089 Grm. gaben 0,3856 Grm. CO_2 und 0,0527 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$:
C	50,34	50,33 %
H	2,80	2,29 „ .

Der Aethyläther war ziemlich schwer löslich sowohl in

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 247.

warmem wie in kaltem Alkohol und bildete kleine, harte, keilförmig zugespitzte Krystalle vom Schmelzp. 165°.

0,2176 Grm. gaben 0,4278 Grm. CO_2 und 0,0749 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	53,63	53,79 %
H	3,81	3,44 „.

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2NH_4+H_2O$, krystallisirte in harten, breiten Nadeln von gelblichweisser Farbe, die gegen 35 Thle. Wasser gewöhnlicher Temperatur zur Lösung brauchten.

34,587 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,9666 Grm. Rückstand.

0,7350 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0512 Grm. H_2O = 6,96 %; ber. 6,06 % H_2O.

0,1982 Grm., getrocknet bei 80°, gaben bei 15,8° und 756,9 Mm. 23,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2NH_4+H_2O$:
N	14,09	14,14 %.

Das Salz wurde beim Trocknen über 100° etwas zersetzt, und zwar durch Verlust von Ammoniak, wie die Wasserbestimmung anzudeuten scheint.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2Na+4H_2O$, krystallisirte in feinen, weissen, zu Ballen vereinigten Nadeln, die sehr leicht löslich waren.

0,3577 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0711 Grm. H_2O = 19,87 %; ber. 20,22 % H_2O.

0,2348 Grm., getrocknet bei 160°, gaben 0,0578 Grm. Na_2SO_4 = 7,97 % Na; ber. 8,09 % Na.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ba+8H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat, krystallisirte beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln, die beim Trocknen gelb wurden.

0,6670 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 160° 0,1152 Grm. H_2O = 17,27 %; ber. 17,92 % H_2O; der Rückstand, 0,5518 Grm., gab 0,1912 $BaSO_4$ = 20,37 % Ba; ber. 20,78 % Ba.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca+5H_2O$, krystallisirte aus der warmen Lösung in feinen, weissen Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

0,6286 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0908 Grm. H_2O = 14,44 %; ber. 13,80 % H_2O;

der Rückstand, 0,5378 Grm., gab 0,1246 Grm. $CaSO_4$ = 6,81% Ca; ber. 7,11% Ca.

0,2255 Grm., getrocknet bei 140°, gaben 0,0535 Grm. $CaSO_4$ = 6,97% Ca; ber. 7,11% Ca.

Als ich einmal, um nach Küchenmeister's Vorschrift[1]) Mononitro-β-naphtoësäure darzustellen, ein trocknes, feingeriebenes Gemisch aus Salpeter und β-Naphtoësäure in concentrirte Schwefelsäure unter Umschütteln einführte, löste sich anfangs die β-Naphtoësäure; bald erstarrte aber Alles, und die Reaction wurde dann durch schwaches Erwärmen unterstützt. Beim Versetzen des Kolbeninhalts mit viel Wasser fiel eine harzigzähe Masse aus, die in Ammon löslich war.

Durch Digeriren mit Alkohol wurde das Produkt gereinigt, so dass eine krystallinische Substanz ungelöst blieb, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 247° schmolz und einen bei 165° schmelzenden Aethyläther gab; es war also die eben beschriebene Dinitro-β-naphtoësäure; eine Mononitrosäure war nicht oder nur in untergeordneter Menge gebildet worden.

Diimido-β-naphtoësäure.

Die vorstehende Dinitro-β-naphtoësäure wurde in Ammon gelöst und Schwefelwasserstoff in grossem Ueberschuss eingeleitet. Die Lösung nahm dabei zuerst eine braune und sodann allmählich eine braunviolette Farbe an. Nachher wurde auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches erwärmt, etwas Ammoniak zugesetzt, und wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nun wurde erwärmt, bis der Geruch vollständig verschwunden war und kein Schwefel mehr ausfiel. Meine Versuche haben nämlich gezeigt, dass der Schwefelwasserstoff diese Dinitro-β-naphtoësäure weit langsamer reducirt als die entsprechende Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265°, die sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber sonst in ähnlicher Weise verhält, und dass die Behandlung mit Schwefelwasserstoff daher wiederholt werden muss, um die Reduction durchzuführen. Nachdem der Schwefel beim Stehenlassen zu Boden gesunken war, wurde filtrirt, und das Filtrat

[1]) Ber. 3, 741.

durch Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet, um ihn handlicher zu machen, und zu einem feinen Pulver zerrieben, welches mit Alkohol ausgekocht wurde, worin die Verbindung unbedeutend löslich war. Der Rückstand wurde wieder in Ammon gelöst, die Lösung nach einigen Tagen ruhigen Stehens filtrirt, mit Essigsäure gefällt, und der Niederschlag wie vorher behandelt. Die so erhaltene Substanz bildete ein schwarzbraunes, unschmelzbares Pulver, ähnlich der Diazin-α-naphtoësäure, obwohl die Farbe etwas dunkler war und nicht denselben Bronceglanz zeigte wie diese.

1. 0,1906 Grm. gaben bei 18° und 762,3 Mm. 20,4 Ccm. N.
2. 0,1687 Grm. gaben 0,3851 Grm. CO_2 und 0,0704 Grm. H_2O.
3. 0,1834 Grm. gaben bei 15,6° und 770,7 Mm. 19,6 Ccm. N.
4. 0,2089 Grm. gaben 0,4755 Grm. CO_2 und 0,0810 Grm. H_2O.
5. 0,1596 Grm. gaben beim Verbrennen mit Bleichromat, Kaliumchromat und Sauerstoff 0,3640 Grm. CO_2 und 0,0709 Grm. H_2O.
6. 0,1947 Grm. gaben 0,0675 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:

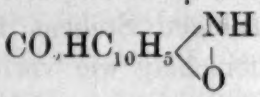
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	im Mittel
C	—	62,24	—	62,08	62,21	—	62,17
H	—	4,63	—	4,30	4,92	—	4,61
N	12,66	—	12,88	—	—	—	12,77
S	—	—	—	—	—	4,76	4,76

Weil ich kein geeignetes Lösungsmittel für die Verbindung gefunden habe, so lässt es sich nicht entscheiden, ob sie rein gewesen ist; wahrscheinlich ist aber nur der Schwefel als eine schwer zu entfernende Verunreinigung darin vorhanden. Werden die angeführten Mittelzahlen auf schwefelfreie Substanz umgerechnet, so nimmt das Analysenresultat folgende Form an.

	Gefunden:	Berechnet für $CO_2H.C_{10}H_5\langle{}^{N}_{N}\|$:	Berechnet für $CO_2H.C_{10}H_5(NH)_2$:
C	65,27	66,66	66,00 %
H	4,83	3,03	4,00 „
N	13,41	14,14	14,00 „.

Wie es scheint, stimmt keine der berechneten Formeln mit den gefundenen Zahlen, doch wird die Diimido-β-naphtoësäure mehr als die Diazinnaphtoësäure dadurch an-

gezeigt. Es ist daher anzunehmen, dass bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff, besonders bei starkem Ueberschuss daran, die Dinitrosäure in die Diimidosäure übergeht, welche letztere durch wiederholtes Kochen mit Wasser und Alkohol theilweise vielleicht zur Oximido-β-naphtoësäure

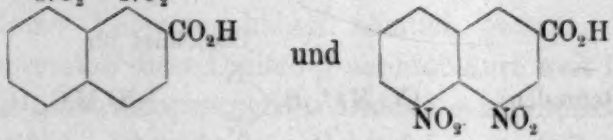


oxydirt wird.

Die Diimidosäure wird von Alkalien und Alkalicarbonaten mit braunvioletter Farbe gelöst; krystallisirende Salze konnten aber nicht erhalten werden, denn beim Verdunsten der Lösung trockneten sie allmählich zu einer Art Lack ein. In der Lösung der Alkalisalze brachten Metallsalze braunschwarze, amorphe Niederschläge hervor. Beim Kochen mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zeigte die Säure keine merkliche Veränderung; in concentrirter Schwefelsäure war sie ein wenig löslich, und die Lösung nahm eine braunviolette Farbe an, auf Zusatz von Wasser fiel sie aber unverändert wieder aus.

Ein Versuch, die Säure in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat in die entsprechende Diamidosäure überzuführen, gab kein positives Resultat, es war nur das Eisensalz der Diimidosäure gebildet.

Es geht aus Obigem hervor, dass die Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 248° sich bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff der Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° ziemlich analog verhält[1]), was vielleicht auf eine ähnliche Stellung der beiden Nitrogruppen hindeutet. Es wäre unter dieser Voraussetzung die Wahl zwischen den beiden Formeln



zu treffen, eine Wahl, für welche es gegenwärtig keine Anhaltepunkte giebt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 258.

Diamido-β-naphtoësäure.

Die Dinitrosäure vom Schmelzp. 248° wurde in einem grossen Ueberschuss an Ammon gelöst, und Ferrosulfatlösung zugesetzt, bis der Niederschlag fast schwarz geworden. Zum Filtrate vom Eisenniederschlage wurde rauchende Chlorwasserstoffsäure gesetzt, wobei das Chlorhydrat der Diamidosäure in kleinen, farblosen Nadeln abgeschieden wurde. Die Verbindung, von der Mutterlauge befreit, wurde mit etwas Wasser gewaschen und in Ammon gelöst. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure die freie Diamidosäure in grüngelben Nadeln vom Schmelzp. 202° aus.

0,1706 Grm. gaben bei 18° und 758,9 Mm. 20 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NH_2)_2CO_2H$:
N	13,80	13,86 %

Beim Erhitzen sublimirte die Säure ein wenig in feinen gelben Nadeln, obwohl die Hauptmasse einer vollständigen Zersetzung und Verkohlung zu unterliegen schien.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, war ziemlich leicht löslich, bildete aber nicht deutliche Krystalle sondern setzte sich beim Verdunsten als eine braungelbe Kruste ab.

0,1926 Grm., getrocknet bei 140°—160°, gaben 0,0556 Grm. $CaSO_4$ = 8,49° Ca; ber. für $(C_{10}H_5(NH_2)_2CO_2)_2Ca$ 9,05 % Ca.

Das Monochlorhydrat wurde in hübschen, flimmernden Blättchen erhalten, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde. Der Schmelzpunkt lag über 285°; nach dem Trocknen bei 100° nahm die Verbindung eine gelbliche Farbe an.

0,1454 Grm. gaben 0,0832 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $CO_2H.C_{10}H_5(NH_2)_2HCl$:
Cl	14,17	14,88 %

Ein Dichlorhydrat der Säure scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht existiren zu können, denn beim Eingiessen der ammoniakalischen Lösung der Säure in überschüssige concentrirte Chlorwasserstoffsäure wurde dieselbe Verbindung wie vorher erhalten.

Für die Reindarstellung der Diamidosäure eignet sich das Chlorhydrat wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr gut.

Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 288°.

Wie im Anfange hervorgehoben, giebt der bei 121° schmelzende Aethyläther beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure eine Nitro-β-naphtoësäure, deren Ammonsalz ziemlich schwer löslich ist; aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie feine, weissgelbe Nädelchen, die bei 288° schmelzen. In Alkohol ist die Säure löslicher, als die isomere vom Schmelzp. 293°, indem 1 Thl. der Säure bei gewöhnlicher Temperatur gegen 390 Thle. Alkohol zur Lösung erfordert.

0,2257 Grm. gaben 0,4981 Grm. CO_2 und 0,0694 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
C	60,33	60,83 %
H	3,41	3,22 „.

Die Säure lässt sich auch sublimiren und wird dann in feinen Nadeln erhalten.

Was die Ausbeute an dieser Nitrosäure betrifft, so ist sie wahrscheinlich dieselbe wie die von der isomeren Säure vom Schmelzp. 293°. Es ist aber, wie ich schon bemerkt habe, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, die beiden Säuren vollständig zu trennen, besonders wenn beide in ungefähr gleicher Menge vorhanden sind. Wenn die Säure vom Schmelzp. 293° vorwaltet, so kann diese Säure durch ihr Natriumsalz rein abgeschieden werden, bei starkem Vorwalten der Säure vom Schmelzp. 288° aber bietet ihr Ammonsalz ein gutes Mittel zur Reinigung dieser letzten Säure.

Der Aethyläther, in der früher angegebenen Weise, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt aus Ligroïn und Benzol in langen, rhombischen Blättern. Bei langsamem Abkühlen einer concentrirten alkoholischen Lösung setzten sich kleinere aber dickere Krystalle ab. Der Schmelzpunkt lag bei 121°. Der Aether war ziemlich schwer löslich in Ligroïn und Alkohol, löslicher dagegen in Benzol; besonders im letzteren Lösungsmittel war er etwas schwerer löslich, als der der isomeren Säure vom Schmelzp. 293°.

0,1184 Grm. gaben 0,2743 Grm. CO_2 und 0,0498 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2C_2H_5$:
C	63,18	63,67 %
H	4,67	4,49 „.

Das Ammonsalz krystallisirte in langen, gelben Nadeln, bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich und daher unter Umständen zur Reinigung der Säure geeignet.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2CO_2Na + 2H_2O$, krystallisirte bei hinreichender Concentration der Lösung in feinen, grünlichgelben Nadeln, die sehr leicht löslich waren.

0,5385 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0707 Grm. H_2O = 13,13%; ber. 13,09% H_2O; der Rückstand, 0,4678 Grm., gab 0,1387 Grm. Na_2SO_4 = 9,60% Na; ber. 9,62% Na.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba + 8H_2O$, bildete lange, verfilzte, gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,4088 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0816 Grm. H_2O = 19,96%; ber. 20,19% H_2O. der Rückstand, 0,3272 Grm., gab 0,1328 Grm. $BaSO_4$ = 23,84% Ba; ber. 24,07% Ba.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirte in gelben, glänzenden Nädelchen, die zur Lösung gegen 630 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur erforderten.

1. 33,7173 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung lieferten einen Abdampfrückstand von 0,0534 Grm.

2. 0,3246 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0488 Grm. H_2O = 15,06%; ber. 14,65% H_2O; der Rückstand, 0,2758 Grm., gab 0,0786 Grm. $CaSO_4$ = 8,38% Ca; ber. 8,47% Ca.

Um die relative Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe dieser Nitro-β-naphtoësäure zu erfahren, d. h., ob die Säure homo- oder heteronuclear sei, habe ich dieselbe in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, genau in derselben Weise, wie für die isomere Säure (S. 277) angegeben worden ist. Die vom Braunstein dekantirte Lösung, mit Schwefelsäure angesäuert, wurde auf dem Wasserbade verdunstet, wodurch viel Kaliumbisulfat zum Auskrystalliren gebracht wurde. Die rückständige Lösung wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand der ätherischen Lösung wieder in Aether aufgenommen und filtrirt; weil aber die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse zähe war

und keine bestimmte Krystallform zeigte, so wurde sie in Wasser gelöst, und daraus schied sich nach Verdunsten wieder eine zähe Masse ab, die nach dem Trocknen bei 200°—205° unter Aufblähen schmolz. Die Verbindung enthielt, wie die Analyse zeigte, eine Spur Stickstoff und mag daher durch irgend eine Nitroverbindung etwas verunreinigt gewesen sein.

0,2361 Grm., getrocknet bei 100°, gaben 0,4406 Grm. CO_2 und 0,0678 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_9H_6O_6$:
C	50,90	51,43 %
H	3,19	2,86 „ .

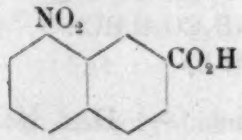
Das Baryumsalz, gebildet durch Erwärmen der Säure mit Wasser und überschüssigem Baryumcarbonat, war äusserst leicht löslich auch in kaltem Wasser und trocknete beim Verdunsten zu einem farblosen Krystallpulver ein, welches aus kleinen, warzenförmigen Aggregaten bestand.

0,2707 Grm., getrocknet bei 180°—200°, gaben 0,2137 Grm. $BaSO_4$ = 47,50° Ba; ber. f. $(C_9H_3O_6)_2Ba_3$ 49,81 % Ba.

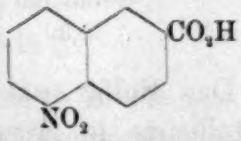
Mehrere Versuche, die Säure durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol und Aceton, zu reinigen führten nicht zum Ziel. Ich erhitzte daher die Säure zum Schmelzen in der Hoffnung, ihr Anhydrid dadurch zu bekommen, aber das gebildete Produkt gab kein besseres Resultat als die ursprüngliche Säure.

Es erhellt aus Obigem, dass das erhaltene Oxydationsprodukt seiner Hauptmasse nach wahrscheinlich Trimellithsäure gewesen ist, die aber eine Nitrosäure, möglicherweise Nitrophtalsäure, beigemischt enthielt. Die beiden Mononitrophtalsäuren sind nämlich wie die Trimellithsäure leicht löslich in Alkohol und Aether und auch ziemlich löslich in Wasser und daher schwer von der Trimellithsäure zu entfernen. Dass die Reaction gleichzeitig in zwei Richtungen verläuft, so dass in einem Theil des Materiales der carboxylhaltige im anderen der carboxylfreie Kern wegoxydirt wird, wobei aus dem ersteren Theil eine Nitrophtalsäure, aus dem letzteren die Trimellithsäure entsteht, kann nicht befremden; wie schon früher hervorgehoben, liefern die Derivate der α-Naphtoësäure beim Oxydiren vorzugsweise Phtalsäuren, diejenigen der β-Naphtoësäure dagegen Benzoltricarbonsäuren.

Durch die Bildung der Trimellithsäure ist erwiesen, dass die Nitro- und Carboxylgruppe in verschiedenen Kernen stehen, die Nitro-β-naphtoësäure somit heteronuclear ist. Um nun zwischen der α- und β-Stellung der Nitrogruppe zu entscheiden, wurde die gleich unten zu besprechende Amido-β-naphtoësäure mit der zehnfachen Menge Calciumoxyd in einem kurzen Verbrennungsrohre erhitzt, wobei ein Oel überdestillirte, welches beim Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure theilweise gelöst wurde. Aus dem Filtrat wurde auf Zusatz von Ammoniak ein Oel niedergeschlagen, das allmählich strahlig erstarrte, während auch aus der Lösung nach einiger Zeit lange Nadeln herauskrystallisirten. Der Niederschlag mit den Nadeln wurde in Weingeist gelöst, woraus nachher lange, harte Nadeln krystallisirten, die stark nach α-Naphtylamin rochen und bei 50° schmolzen, und deren Chlorwasserstoffverbindung mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag gab. Es war daher α-Naphtylamin aus der Amidonaphtoësäure abgeschieden worden, und die Nitrogruppe der betreffenden Nitro-β-naphtoësäure muss eine α-Stellung einnehmen. Auch in der isomeren Säure vom Schmelzp. 293° nimmt die Nitrogruppe eine α-Stelle ein, und die beiden Säuren haben eine sehr ähnliche Constitution, indem die eine durch die Formel



, die andere durch



auszudrücken ist, was auch ihrem ähnlichen Verhalten Rechnung trägt. Welche von den beiden Säuren der einen oder der anderen Formel entspricht, wird sich durch das Experiment wahrscheinlich nicht leicht bestimmen lassen.

Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 219°,

erhalten aus der Nitrosäure vom Schmelzp. 288° durch Reduction der ammoniakalischen Lösung mit Ferrosulfat in vorher geschilderter Weise, bildet kleine grüngelbe Nadeln, die nach Umkrystallisiren aus Eisessig fast farblos waren. Diese Säure färbte sich weniger leicht violett als die isomere, war leicht löslich in Alkohol und auch etwas löslich in warmem

Wasser, woraus sie in grüngelben Nadeln krystallisirte. Der Schmelzp. lag bei 219°. Die Säure liess sich auch sublimiren und trat dann in feinen Nadeln von grüngelber Farbe auf.

0,1687 Grm. gaben 0,4335 Grm. CO_2 und 0,0760 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH_2CO_2H$:
C	70,08	70,58 %
H	5,00	4,81 „ .

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 4H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat dargestellt, war sehr leicht löslich und krystallisirte in braunrothen Tafeln oder Blättchen.

0,1923 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0279 Grm. H_2O = 14,50 %; ber. 14,87 % H_2O; der Rückstand, 0,1644 Grm., gab 0,0539 Grm. $CaSO_4$ = 9,64 % Ca; ber. 9,71 % Ca.

Das Chlorhydrat, aus der Amidosäure durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure dargestellt, bildete prismatische, violettgefärbte Krystalle, die unter Aufblähen und Zersetzen gegen 260° schmolzen; sehr leicht löslich in Wasser. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure rief keinen Niederschlag hervor, aber nach einiger Zeit krystallisirten aus der stark sauren Lösung lange Nadeln heraus.

0,1760 Grm., getrocknet bei 100°, gaben 0,1088 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH_2CO_2H.HCl$:
Cl	15,30	15,88 %.

Das Sulfat war dem vorigen ähnlich. — Das Nitrat krystallisirte in grossen Blättern, die sich unter dem Mikroskope zuweilen mit mehreren Reihen kleiner prismatischer Krystalle besetzt zeigten. — Die Lösungen dieser Säuresalze waren alle kirschroth.

Monoacetylamido-β-naphtoësäure

wurde leicht erhalten schon beim Durchfeuchten der Amidosäure mit Essigsäureanhydrid; die Reaction trat so gleich unter Selbsterhitzung ein, und die Masse wurde nachher auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Das erhaltene Produkt wurde dann mit Alkohol gekocht, worin es ziemlich leicht löslich war, und krystallisirte daraus in feinen Nadeln, die nach Umkrystallisiren bei 258° schmolzen.

0,2056 Grm. gaben 0,5123 Grm. CO_2 und 0,1053 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NHC_2H_3OCO_2H$:
C	67,95	68,12 %
H	5,69	4,80 „.

Die Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 219° wird ungleich leichter als die Isomere vom Schmelzp. 232° von Essigsäureanhydrid angegriffen. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Monoacetylderivate sind auch verschieden.

Diacetylamido-β-naphtoësäure.

Durch Erhitzen der Amidosäure mit einem grossen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid, über freiem Feuer zum gelinden Sieden gebracht, wurde ein Gemisch vom Mono- und Diacetylderivate gebildet. Nach Verdunsten des Anhydrides wurde der Rückstand daher mit mehr davon erhitzt, und die Lösung wieder zur Trockne gebracht. Aus der alkoholischen Lösung des Produktes schieden sich nach hinreichender Concentration dicke, harte Krystalle ab, die bei 181° schmolzen.

1. 0,1948 Grm. gaben bei 16° und 772 Mm. 8,8 Ccm. N.
2. 0,1937 Grm. gaben 0,4686 Grm. CO_2 und 0,0888 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_6N(C_2H_3O)_2CO_2H$:
C	—	65,98	66,42 %
H	—	5,09	4,79 „
N	5,44	—	5,16 „.

Das Diacetylderivat ist sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid und löslicher in Alkohol als das Monoacetylderivat. Durch Aussehen und Schmelzpunkt lassen sich beide leicht von einander unterscheiden. Das Diacetylderivat bleibt nach dem Schmelzen lange Zeit flüssige.

Nitro-acetamido-β-naphtoësäure.

Die obige Monoacetamidosäure wurde in wenig warmem Eisessig gelöst, und die Lösung noch warm in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 unter Umrühren eingegossen. Die Lösung blieb anfangs ganz klar, aber nach 12 Stunden war alles zu einer aus feinen gelben Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Durch Kochen mit Alkohol wurde das Produkt gereinigt und krystallisirte daraus in feinen Nadeln vom Schmelzp. 270°.

0,1754 Grm. gaben 0,3654 Grm. CO_2 und 0,0764 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5NO_2NHC_2H_3OCO_2H$:
C	56,82	56,93 %
H	4,83	3,65 „ .

Durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung wurde das Amidoderivat erhalten, dessen Chlorhydrat auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ausfiel und krystallinische, warzenförmige Aggregate bildete. Es war zu vermuthen, dass, wenn die zuletzt eingetretene Nitrogruppe eine Peri- oder auch eine gewöhnliche Orthostellung zur Acetamidogruppe eingenommen, diese dann auf die durch die Reduction gebildete Amidogruppe reagiren würde, daduch ein Aethenylamidinderivat erzeugend, die Gruppe $\begin{matrix}-NH\\-N\end{matrix}\!\!>\!\!C-CH_3$ enthaltend. Eine solche Verbindung scheint jedoch nicht zu entstehen, denn nach Erhitzen auf dem Wasserbade und Trocknen bei 110° entsprach die Zusammensetzung des Körpers am nächsten der Formel $C_{10}H_5NH_2NHC_2H_3OCO_2H.HCl$, wie eine Elementaranalyse angab. Auch nach mehreren Stunden Erhitzen auf 140° blieb die Zusammensetzung, nach einer Chlorbestimmung zu schliessen, unverändert. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen trat Zersetzung ein gegen 280°, vor dieser Temperatur war aber keine Veränderung sichtbar, und es ist deshalb ziemlich wahrscheinlich, dass die zuletzt eintretende Nitrogruppe weder eine Ortho- noch eine Peristellung zur schon vorhandenen Amidogruppe einnimmt.

Einwirkung von Chlor auf die Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 219°.

Wie für die isomere Säure angegeben, liess ich trocknes Chlorgas auf eine mit etwas Jod versetzte Eisessiglösung der Amidosäure einwirken; nach dem Abdampfen der Lösung blieb eine zähe Masse zurück, welche beim Digeriren mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ungelöstes Chlorammonium hinterliess. Aus der Alkohollösung setzte sich beim Verdunsten eine aus kleinen, farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich war und daher durch Waschen mit solchem gereinigt wurde. Die so

gewonnenen Nadeln schmolzen unter Aufblähen gegen 258°. Eine besondere Stickstoffprüfung ergab eine Spur Stickstoff.

1. 0,1555 Grm. gaben 0,2748 Grm. AgCl.
2. 0,1493 Grm. gaben 0,2254 Grm. CO_2 und 0,0334 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{10}H_2Cl_4OHCO_2H$:	$C_{10}H_4Cl_4OHCO_2H$:
C	—	41,17	40,49	40,24 %
H	—	2,48	1,23	1,83 „
Cl	43,72	—	43,56	43,30 „.

Wahrscheinlich liegt hier wie bei der isomeren Amidosäure ein Dichlorid vor und zwar das Dichlorid einer Dichloroxy-β-naphtoësäure.

Bei einem anderen Versuche, der übrigens in derselben Weise ausgeführt wurde, liess ich die mit Chlor übersättigte Eisessiglösung einige Zeit stehen, wenn ein in Eisessig schwer lösliches Krystallpulver abgeschieden wurde. Dieses wurde auf das Filter genommen, mit warmem Wasser gewaschen, um Chlorammonium auszuziehen, und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung wurde so in kleinen, farblosen Blättern vom Schmelzp. 237° erhalten. Sie war stickstofffrei.

1. 0,1705 Grm. gaben 0,2420 Grm. AgCl.
2. 0,1375 Grm. gaben 0,2312 Grm. CO_2 uud 0,0348 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_3Cl_3OH.CO_2H$:
C	—	45,86	45,28 %
H	—	2,81	1,71 „
Cl	35,12	—	36,53 „.

Es mag bemerkt werden, dass hier, wie bei der isomeren Amidosäure die Analysen der Chlorirungsprodukte nicht hinreichend genau ausgefallen sind, was davon herrühren wird, dass gleichzeitig mehrere Produkte entstehen, welche bei der geringen Menge des Ausgangsmateriales nicht haben völlig gereinigt werden können.

Offenbar verläuft die zu den obigen Verbindungen führende Reaction in folgender Weise:

$$C_{10}H_6NH_2CO_2H + H_2O + 6Cl = C_{10}H_4Cl_4OHCO_2H + NH_4Cl + HCl.$$

In Anbetracht der ähnlichen Constitution der beiden Amidosäuren, (2,8) oder (2,5), wäre zu erwarten, dass beim Chloriren unter denselben Reactionsverhältnissen dieselben

Chlorirungsstufen entstünden; dem ist aber nicht so, und ich bin nicht im Stande einen Grund dafür anzugeben.

Was die Stellung der Hydroxylgruppe in diesen Derivaten anbetrifft, so liegt es am nächsten, anzunehmen, dass dieselbe die Amidogruppe ersetzt hat; vielleicht sind die beiden α-Oxy-β-naphtoësäuren nicht in gleichem Grade chlorirungsfähig.

Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 226°

wird am besten erhalten, indem die Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 288° mit der fünffachen Menge rother rauchender Salpetersäure erwärmt wird, bis sich alles gelöst hat Nachdem die erkaltete Lösung einige Zeit gestanden, erstarrt sie zu einem Brei von feinen Nadeln, oder es scheiden sich harte, goldgelbe Blätter ab. Auch beim Krystallisiren aus Alkohol kann die Dinitrosäure zweierlei Formen annehmen, gewöhnlich erstarrt die warm gesättigte Alkohollösung beim Erkalten zu einer Masse von langen, feinen, farblosen Nadeln, aber es ist auch vorgekommen, dass eine sehr concentrirte Alkohollösung harte, gelbe Krystalle abgesetzt hat, deren Schmelzpunkt jedoch wie derjenige der Nadeln bei 226° lag. Beim Umkrystallisiren der harten Krystalle aus Alkohol wurden wiederum nur Nädelchen erhalten. Die Säure erfordert zum Lösen gegen 57 Thle. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur, ist leicht löslich in warmem Aether und Eisessig, schwer löslich dagegen in Benzol.

8,905 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Alkohollösung gaben 0,151 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

0,1603 Grm. gaben 0,2943 Grm. CO_2 und 0,0377 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$:
C	50,07	50,38 %
H	2,61	2,29 „ .

Der Aethyläther bildet lange, seideglänzende, verfilzte Nadeln, die in warmem Alkohol leicht löslich sind, aber beim Erkalten fast vollständig auskrystallisiren und die ganze Lösung erfüllen. Schmelzp. 141°.

0,1884 Grm. gaben 0,3711 Grm. CO_2 und 0,0638 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	53,72	53,79 %
H	3,76	3,44 „ .

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2NH_4+H_2O$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die zur Lösung gegen 285 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur brauchen. Beim Erhitzen auf 150°—160° fängt das Salz schon an Ammoniak zu verlieren.

24,626 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,0862 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

0,6762 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0460 Grm. H_2O = 6,80%; ber. 6,06% H_2O.

0,1958 Grm., getrocknet bei 80°, gaben bei 17,4° und 771,9 Mm. 23,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2NH_4+H_2O$:
N	14,46	14,14%.

Das Bayumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ba+6H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat, krystallisirte in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln.

0,3945 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0578 Grm. H_2O = 14,65%; ber. 14,08% H_2O.

0,3373 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,1183 Grm. $BaSO_4$ = 20,62% Ba; ber. 20,78% Ba.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca+4H_2O$, krystallisirt in farblosen, nicht verfilzten Nädelchen, die zur Lösung gegen 1740 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur brauchten.

18,452 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,0106 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

0,3319 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0386 Grm. H_2O = 11,63%; ber. 11,35% H_2O.

0,2910 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,0700 Grm. $CaSO_4$ = 7,07% Ca; ber. 7,11% Ca.

Nitro-amido-β-naphtoësäure.

Eine warme ammoniakalische Lösung der vorstehenden Dinitrosäure wurde mit Schwefelwasserstoff übersättigt und nahm dabei eine tief braunrothe Farbe an, ohne dass eine Abscheidung von Schwefel eintrat, obwohl die Lösung 12 Stunden stehen blieb. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade fing ein Schwefelniederschlag an sich zu zeigen, und nachdem der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, wurde die Lösung wieder damit übersättigt und

nachher auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruches erhitzt. Das braune, fast undurchsichtige Filtrat wurde mit Essigsäure gefällt, wodurch ein theils flockiger, theils krystallinischer Niederschlag entstand, der beim Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure grösstentheils gelöst wurde. Das Filtrat wurde zur Krystallisation verdampft, und die klare, concentrirte, mit Ammon versetzte Lösung gab auf Zusatz von Essigsäure einen reichlichen Niederschlag von kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln, die bei 235° schmolzen.

0,1619 Grm. gaben bei 13,6° und 760 Mm. 16,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5NO_2NH_2CO_2H$:
N	12,27	12,07 %.

Das Chlorhydrat, erhalten durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten, ammoniakalischen Lösung der Säure, bildete feine, röthliche Nadeln, die bei 285° noch nicht geschmolzen waren.

0,2238 Grm. gaben bei 15,4° und 749,5 Mm. 20,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5NO_2NH_2CO_2H$. HCl:
N	10,69	10,43 %.

Die Dinitrosäure vom Schmelzp. 226° verhält sich also gegenüber dem Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung in ganz anderer Weise als die isomere Säure vom Schmelzp. 248°, aus welcher, wie früher gezeigt worden ist, mit Schwefelwasserstoff keine Nitroamidosäure, sondern eine Diimidonaphtoësäure erhalten wird.

Diamido-β-naphtoësäure.

Die ammoniakalische Lösung der Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 226° wurde mit Ferrosulfat reducirt, bis das abgeschiedene Ferrihydrat fast schwarz geworden. Die Lösung des Ammoniumsalzes war zwar unmittelbar nach der Reduction farblos, nahm aber bald eine braunrothe Farbe an; durch Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wurde das Chlorhydrat der Diamidosäure in kleinen, sechsseitigen Krystallen abgeschieden. Diese wurden in etwas Ammon gelöst, und zur Lösung Essigsäure gesetzt, wodurch die freie Diamidosäure in feinen, farblosen Nadeln ausgefällt wurde. Der Schmelzpunkt lag gegen 230°, doch trat bei dieser Temperatur starke

Schwärzung ein, was die Beobachtung der Schmelztemperatur sehr erschwerte.

0,2066 Grm. gaben bei 16,4° und 763 Mm. 24,5 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NH_2)_2CO_2H$:
N	14,11	13,86 %

Die Säure löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, krystallisirt aber nicht gut daraus; am Besten wird die Säure in reinen Krystallen erhalten, indem die Lösung der Säure in möglichst wenig Ammoniak mit Essigsäure gefällt wird.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NH_2)_2CO_2)_2Ca + 4^1/_2 H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, war ziemlich löslich in Wasser, und die Lösung nahm beim Verdunsten eine immer dunklere Farbe an; das abgeschiedene Salz war auch fast schwarz und sein Aussehen konnte daher nicht gut beobachtet werden.

0,1959 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 160°—170° 0,0298 Grm. H_2O = 15,21 %; ber. 15,48 % H_2O; der Rückstand, 0,1661 Grm., gab 0,0507 Grm. $CaSO_4$ = 8,97 % Ca; ber. 9,05 % Ca.

Das Dichlorhydrat wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure wie auch beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten und krystallisirte in langen Nadeln, ziemlich löslich in reinem Wasser. Zuweilen schoss auch die Verbindung in kleinen, harten, sechsseitigen Prismen an. In angesäuertem Wasser war das Dichlorhydrat schwer löslich.

1. 0,1192 Grm. gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,1156 Grm. AgCl.
2. 0,1407 Grm., getrocknet bei 100°, gaben 0,1382 Grm. AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$CO_2H . C_{10}H_5(NH_2)_2$ 2HCl:
Cl	24,00	24,30	25,81 %

Es scheint aus den Analysen hervorzugeben, dass die Verbindung beim Erhitzen auf 100° etwas Chlorwasserstoff verliert. Ein Monochlorhydrat habe ich jedoch bei meinen Versuchen nicht erhalten; die isomere Diamidosäure aus der Dinitrosäure vom Schmelzp. 248° gab dagegen nur ein Monochlorhydrat, ein Unterschied, der wohl von der verschiedenen Constitution der beiden Diamidoderivate abhängt.

Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 285°.

Nachdem aus dem Gemisch der Aethyläther der verschiedenen Nitrosäuren durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol die schwerst löslichen Verbindungen ausgeschieden waren, blieben in der letzten Mutterlauge sehr leichtlösliche Aether zurück, die bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels harte, kugelförmige Aggregate bildeten und wenigstens zwei Aether enthielten, deren Trennung grosse Schwierigkeiten darbot. Beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure blieb ein Theil des Gemisches längere Zeit unverändert; ich nahm daher das zuerst verseifte Produkt für sich. Ammoniak löste daraus eine Säure, die aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirte.

0,1855 Grm. gaben bei 21,6° und 760,3 Mm. 10,8 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
N	6,78	6,45 %.

Der Schmelzpunkt der Säure, gegen 228°, kam mir allzu niedrig vor, und ich habe sie daher in ihren Aethyläther übergeführt, den Aether aus Ligroïn und dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt ziemlich constant 75° geworden war. Die aus dem Aether wiedergewonnene Säure wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten, die bei 285°, obwohl nicht scharf, schmolzen.

Der Aethyläther krystallisirte aus Ligroïn und Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 75°.

0,1931 Grm. gaben 0,4475 Grm. CO_2 und 0,0944 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2C_2H_5$:
C	63,21	63,67 %
H	5,43	4,49 „.

Wie aus Obigem ersichtlich, unterscheidet sich diese Nitrosäure dem Schmelzpunkte nach kaum merkbar von der bei 288° schmelzenden, der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten der Aethyläther der resp. Säuren ist dagegen ziemlich gross.

(Schluss folgt.)

Ueber das Verhalten des Kalium-Thalliumsulfids gegen Wasserstoff und über einige Eigenschaften dieser Verbindung;

von

R. Schneider.

Wie seine Veröffentlichungen aus den letzten Jahren gezeigt haben werden, ist der Verf. seit längerer Zeit damit beschäftigt, seine früheren Arbeiten über „neue Schwefelsalze", deren Ergebnisse während der Jahre 1869—1874 in zehn besonderen Abhandlungen veröffentlicht worden sind, einer eingehenden Revision zu unterwerfen. Niemand weiss besser als er selbst, dass jene Arbeiten, wennschon durch dieselben unsere Kenntniss der Sulfosalze im Allgemeinen um Einiges gefördert worden ist, in mehr als einer Hinsicht Lücken aufweisen, die der Ausfüllung, — vorläufige Angaben, die der tieferen experimentellen Begründung, — hier und da auch wohl irrthümliche Deutungen, die der Berichtigung bedürfen.

Es liegt aber nun einmal in der Natur der Sache begründet, und erfahrene Fachgenossen werden es dem Verf. bestätigen, dass, wenn man sich plötzlich vor ein breites, noch wenig angebautes Arbeitsgebiet gestellt sieht, man Angesichts der Unmöglichkeit, jeden einzelnen Gegenstand sofort bis ins tiefere Detail zu verfolgen, sich darauf beschränken muss, zunächst das Wesentliche festzustellen, — sich so zu sagen den Gegenstand in der Hauptsache anzueignen, um zu gelegener Zeit auf die Erledigung offen gebliebener Detailfragen zurückzugreifen.

Manches von dem, was der Verf. jetzt und weiterhin an Nachträgen und zusätzlichen Bemerkungen zu seinen früheren Angaben beizubringen hat, beruht — soweit es sich nicht um ganz neue Verbindungen handelt — auf Beobachtungen, die zu machen eine alljährlich einmal von ihm gehaltene Vorlesung über Schwefelsalze die willkommene Gelegenheit geboten hat. Häufige, für den Zweck dieser Vorlesung nöthig gewordene Neudarstellungen der verschiedenen Präparate haben in Bezug

auf die Dosirung der Tiegelbeschickungen, den anzuwendenden Hitzegrad und die Dauer der Schmelzungen zu manchen bessernden Abänderungen der früher angewandten Methoden geführt; deutlicher, als früher möglich war, haben die Veränderungen beobachtet und verfolgt werden können, welche die verschiedenen Sulfosalze bei längerer Aufbewahrung unter Abschluss und bei Zutritt der atmosphärischen Luft erfahren.

Bisher hat der Verf. bei seinen neueren Mittheilungen im Allgemeinen die Reihenfolge seiner früheren Veröffentlichungen eingehalten, denn künstlicher Kupferkies[1]) sowie künstlicher Kupfer- und Silberwismuthglanz[2]) sind Derivate von Sulfosalzen, die in den beiden ersten[3]) der früheren Abhandlungen beschrieben worden sind. Wenn er jetzt unter vorläufiger Ueberschlagung der in der dritten und vierten Abhandlung[4]) unter den Nummern 11—19 verzeichneten Sulfosalze, über die er demnächst Ausführlicheres mitzutheilen sich hierdurch ausdrücklich vorbehält, jene Reihenfolge unterbricht, um zunächst auf das am Ende der vierten Abhandlung[5]) unter Nummer 20 besprochene Kalium-Thalliumsulfid zurückzukommen, so geschieht dies hauptsächlich deshalb, weil in neuerer Zeit über dies Sulfosalz von anderer Seite Angaben gemacht worden sind, die sich mit seinen eigenen älteren Beobachtungen nicht ganz in Einklang befinden, und die ihm daher die Verpflichtung auferlegt haben, diese letzteren einer erneuten Prüfung zu unterwerfen.

Der Verf. hat, nachdem ihm (April 1870) die Reindarstellung des Kalium-Thalliumsulfids ($KTlS_2 = K_2S, Tl_2S_3$) gelungen war, bei der näheren Untersuchung dieses schönen Sulfosalzes auch das Verhalten desselben gegen Wasserstoff in Betracht gezogen.

Es wurden 0,4 Grm. des Salzes direct im böhmischen Glasrohr (ohne Porzellanschiffchen) unter Ueberleiten von reinem, trocknem Wasserstoff bei ganz allmählich gesteigerter Hitze der Reduction unterworfen. Um Beginn und Verlauf der letzteren genau beobachten und zugleich den als Schwefel-

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 569. [2]) Das. **40**, 564 u. **41**, 414.
[3]) Pogg. Ann. **136**, 460 u. **138**, 299.
[4]) Das. **138**, 604 u. **139**, 661. [5]) Das. **139**, 666.

wasserstoff entweichenden Schwefel genau bestimmen zu können, wurde das aus dem Apparate austretende Gas behufs Absorption des Schwefelwasserstoffs durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfernitrat geleitet.

Die Reduction begann schon bei einer den Schmelzpunkt der Verbindung wenig übersteigenden Temperatur und nahm, während die Hitze allmählich bis gegen die dunkle Rothgluth gesteigert wurde, anfangs einen ziemlich schnellen Verlauf; nach einiger Zeit wurde sie indess auffallend träge und erschien bald bis zum Verschwinden abgeschwächt. Das Erhitzen bis zur dunklen Rothgluth wurde nun noch so lange fortgesetzt, bis das entweichende Gas bei $^1/_4$stündigem Hindurchleiten durch frisch vorgelegte verdünnte Kupferlösung keine oder nur noch eine kaum bemerkbare Trübung darin hervorbrachte.

Auf Grund dieser Erscheinungen, die das Ende der Reduction anzudeuten schienen, wurde von weiterem und stärkerem Erhitzen des Rückstandes abgesehen, zumal da es nach allen damals bekannten Thatsachen als Regel gelten konnte, dass die Reduction eines Sulfosalzes durch Wasserstoff bei der Temperatur, bei der sie in gleichmässigen Gang kommt, auch bis zu dem Punkte fortschreitet, über den hinaus eine weitere Wirkung des Wasserstoffs überhaupt nicht mehr stattfindet.

Da der beobachtete Verlust an Schwefel (aus dem gefällten Schwefelkupfer bestimmt) 10,05 % betrug, also annähernd die Hälfte vom Schwefelgehalte des Kalium-Thalliumsulfids (20,84 %), so wurde geschlossen, dass die Reaction im Sinne der Zeichen

$$K_2S, Tl_2S_3 + 4H = 2H_2S + K_2S + Tl_2S$$

verlaufen und somit der Reductionsrückstand als ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür anzusprechen sei.

Vor einigen Jahren haben nun die Herren Krüss und Solereder[1]) nachzuweisen versucht, dass das Kalium-Thalliumsulfid beim Erhitzen im Wasserstoffstrome ohne Weiteres zu einem Gemenge von Schwefelkalium und metallischem Thallium geducirt werde und sie haben (a. a. O. S. 2739) dies Verhalten geradezu in Parallele gesetzt zu dem des Natrium- (resp. Kalium-)

[1]) Ber. 1886, S. 2736.

Wismuthsulfids, von welchem der Verf. gezeigt hat[1]), dass es beim Erhitzen im Wasserstoffstrome mit Leichtigkeit im Sinne der Zeichen

$$Na_2S, Bi_2S_3 + 6H = 3H_2S + Na_2S + Bi_2,$$

also zu einem Gemenge von Schwefelnatrium und metallischem Wismuth reducirt wird, — und zwar in der Art, dass die Reduction bei der Temperatur, bei der sie beginnt, auch bis zu ihrer Beendigung fortschreitet.

Es liegt auf der Hand, dass diese Angaben, ihre Richtigkeit vorausgesetzt, sich mit den früheren Beobachtungen des Verf. in offenem Widerspruch befinden würden. Um diesen Widerspruch aufzuklären und über den wahren Sachverhalt ins Reine zu kommen, hat der Verf. einige neue Versuche angestellt, über deren Ergebnisse weiter unten berichtet werden soll. Zuvor aber erscheint es geboten, auf den von den Herren Krüss und Solereder ausgeführten Reductionsversuch, sowie auf die angeschlossene Analyse etwas näher einzugehen, um zu sehen, ob und in wie weit sich die daraus gezogenen Schlussfolgerungen mit den beobachteten Thatsachen in Congruenz befinden.

0,8322 Grm. Kalium-Thalliumsulfid wurden auf einem Schiffchen im Glasrohr unter allmählicher Steigerung der Temperatur zunächst 6 Stunden im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei sich im Rohr Sublimat und glänzende Spiegel bildeten. „Dieselben erwiesen sich bei der Analyse als ein Gemenge von Thallosulfid und metallischem Thallium.“ Der Rückstand, der 0,6119 Grm. wog, wurde darauf noch weiter erhitzt, bis der Inhalt des Schiffchens noch 0,5509 Grm. = 66,19% des angewanden Sulfosalzes betrug.

Dieser im Schiffchen hinterbliebene Rückstand wurde darauf analysirt, und zwar wurden 0,1978 Grm. Baryumsulfat = 0,0271 Grm. Schwefel und 0,7124 Grm. Thallojodid = 0,4387 Grm. Thallium gefunden; aus dem Verlust der Analyse würden sich 0,0851 Grm. Kalium ergeben. Diese analytischen Data, in Procenten des ursprünglich angewandten Sulfosalzes (0,8322 Grm.) ausgedrückt, ergeben

[1]) Pogg. Ann. 138, 310.

52,73 %	Thallium
3,26 „	Schwefel
10,20 „	Kalium (aus d. Diff.)
66,19 %.	

Weiter heisst es dann in der Mittheilung der Herren Krüss und Solereder wörtlich: „Von dem Schwefel des „Reductionsrückstandes war jedenfalls ein Theil in noch vor„handenem Schwefelkalium gebunden. Aber selbst wenn wir „vom Kaliumsulfit — (soll wohl Kaliumsulfid heissen) — absehen, „so verhält sich nach der Analyse der Schwefelgehalt des „Rückstandes zum Thalliumgehalt = 271 : 4387 = 1 : 16,2, wäh„rend der Schwefelgehalt zum Thalliumgehalt im Thallosulfid „sich = 32 : 407 = 1 : 12,7 verhält. Mithin ist im Reductions„rückstande bedeutend mehr Thallium, als der Formel Tl_2S „entspricht, vorhanden; derselbe besteht fast ausschliesslich „aus Schwefelkalium und metallischem Thallium."

Hierzu findet sich zunächst Folgendes zu bemerken.

Gesetzt, das Thalliumsulfid sei wirklich, wie die Herren Krüss und Solereder meinen, vollständig zu metallischem Thallium reducirt worden, und es habe demnach die während der Reduction unter der Form von Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefelmenge $^3/_4$ vom Gesammtgehalte, d. h. 15,63 % betragen, so würden, da bei der Reduction ein Gesammtverlust von 33,81 % eingetreten war, mindestens 33,81 % minus 15,63 % = 18,18 % der ursprünglichen Substanz sich als Beschlag an die obere Röhrenwand angesetzt haben müssen.

Diese auffallend grosse, fast $^1/_5$ der ganzen angewandten Substanz betragende Beschlagsmenge mag sich zum Theil daraus erklären, dass bei starkem Erhitzen ein entsprechend starkes Sublimat von Thalliumsulfür auftritt; sie hat aber wohl noch einen anderen Grund, der nicht unbeachtet bleiben darf.

Wird nämlich der Inhalt des Schiffchens über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so treten mit beginnender Reduction an der Oberfläche der verflüssigten Masse je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung in kürzeren oder längeren Intervallen Gasblasen auf, die, sobald sie eine gewisse Grösse erlangt haben, zerplatzen, wobei — wie es in allen solchen und ähnlichen Fällen unausbleiblich eintritt — kleine Mengen der flüssigen Masse nach oben geschleudert werden. Mit

anderen Worten: es tritt das ein, was man Aufspritzen nennt und zwar in verstärktem Maasse dann, wenn gleich mit Beginn der Reduction und solange der Inhalt des Schiffchens dünnflüssig ist, stark erhitzt wird, wie es allem Anschein nach bei dem Reductionsversuche der Herren Krüss und Solereder geschehen ist.[1]) Aber auch bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen ist dies Aufspritzen nicht ganz zu vermeiden. Selbst wenn die Reduction in einer schwer schmelzbaren Kugelröhre ausgeführt wird, deren Kugel einen Durchmesser von 4 Cm. besitzt, gelangen aufgespritzte Theilchen bis an die obere Wölbung der Kugel; wie viel leichter muss die obere Wand einer Röhre davon getroffen werden, deren innere Weite im vorliegenden Falle 2 Cm. kaum überstiegen haben dürfte.

Da nun aber das angewandte Sulfosalz in der ersten Periode der Reduction — (und in dieser allein findet jene Blasenbildung statt) — ein durchaus homogenes braunes Fluidum bildet, so müssen in den aufgespritzten Partikeln auch alle Bestandtheile dieses Fluidums, d. h. Schwefelthallium und Schwefelkalium enthalten sein. Dies findet denn auch darin seine Bestätigung, dass die Beschlagsmasse bei der Behandlung mit wenig luftfreiem Wasser einen gelben, schwefelkaliumhaltigen Auszug giebt, — ferner darin, dass wenn die Reductionsröhre nach beendigtem Versuch und nach Entfernung des Schiffchens unverschlossen der Luft ausgesetzt wird, der Beschlag unter Verbreitung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff sehr schnell Feuchtigkeit anzieht, — endlich auch darin, dass das Glasrohr nach der Reinigung sich gerade an den Stellen, wo die aufgespritzten Theilchen gesessen haben, stark angegriffen zeigt.

Mit diesen Thatsachen ist die Angabe der Herren Krüss und Solereder, dass das Sublimat an der oberen Röhrenwand „sich bei der Analyse als ein Gemenge von Thallosulfid und metallischem Thallium erwiesen habe“ nicht wohl in Einklang zu bringen, wenn auch zuzugeben ist, dass dies die Hauptbestandtheile des Beschlages waren. Vielmehr drängt

[1]) Sie sagen selbst von der über den Schmelzpunkt erhitzten Masse: „sie bläht sich“ — ein Ausdruck, der doch wohl die Erscheinung eines stärkeren Schäumens andeuten soll; ein solches aber findet nur statt, wenn die Substanz schnell und stark über den Schmelzpunkt erhitzt wird.

sich die Frage auf: wo sind von den 12,74% Kalium des ursprünglich angewandten Sulfosalzes die 2,54% geblieben, die im Inhalte des Schiffchens nicht gefunden wurden, denn dieser konnte doch, wie sich (s. oben) aus der Differenz ergiebt, im höchsten Falle nur 10,2% Kalium enthalten? Die „geringen Mengen" Schwefelkalium (nicht auch Schwefelthallium?), die während der Reduction über den Rand des Schiffchens an die innere Röhrenwand gedrungen waren, dürften doch wohl ein Manko von 3,58% (denn dies ist die 2,54% Kalium entsprechende Menge Schwefelkalium) kaum hinreichend erklären.

Hiernach scheint es, dass die Herren Krüss und Solereder den Schwefelkaliumgehalt des Beschlages übersehen haben. Hätten sie ihn bemerkt, so würden sie daraus vielleicht Veranlassung genommen haben, den Beschlag, der ohnehin zum Reductionsrückstande gehörte, zugleich mit dem Inhalt des Schiffchens zur quantitativen Analyse heranzuziehen. Es wäre dies schon deshalb wünschenswerth gewesen, um durch die Bestimmung des Schwefels im Gesammtrückstande eine Controle für die Menge des bei der Reduction entwichenen Schwefels zu gewinnen, den direct zu bestimmen die genannten Herren nicht für angezeigt gehalten haben.

Was ferner die Analyse des im Schiffchen hinterbliebenen Rückstandes und die aus dem Ergebniss derselben gezogenen Schlüsse betrifft, so lassen sich auch hier einige Bedenken kaum von der Hand weisen.

Der Kaliumgehalt des Rückstandes, der sich (s. oben) aus der Differenz scheinbar zu 10,2% ergeben hatte, kann in Wirklichkeit nicht mehr betragen haben als höchstens 7,97%, d. h. die den gefundenen 3,26% Schwefel (für die Formel K_2S) entsprechende Menge. Ist dem aber so, dann weist die Analyse einen Verlust von 2,23% der ursprünglichen Substanz (oder 3,37% des Rückstandes) auf, von dem man nicht wissen kann, bis zu welchem Grade die einzelnen Bestimmungen davon getroffen worden sind.

Wenn trotz dieses nicht unerheblichen, die Deutung der Versuchsergebnisse an sich schon erschwerenden Verlustes die Herren Krüss und Solereder geglaubt haben, vom Schwefelkaliumgehalte des Rückstandes ganz „absehen" und lediglich aus dem Verhältniss, in dem Schwefel und Thallium bei der

Analyse gefunden wurden, den Schluss ziehen zu dürfen, dass eine vollständige Reduction zu metallischem Thallium erfolgt sei, so geht dieser Schluss doch wohl etwas zu weit und jedenfalls weiter, als den beobachteten Thatsachen entspricht.

Dass unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen das anfangs gebildete Thalliumsulfür eine partielle Weiterreduction zu metallischem Thallium erfahren habe, lässt sich nach dem analytischen Befunde trotz des stattgehabten Verlustes kaum in Zweifel ziehen; auf eine vollständige Reduction dagegen hätte nur dann erkannt werden dürfen, wenn auch das Kalium im Gesammtrückstande direct bestimmt worden wäre, und wenn sich das Verhältniss desselben zum gefundenen Schwefel so oder annähernd so ergeben hätte, wie die Formel K_2S es erfordert. Da dieser Bedingung nicht entsprochen worden ist, so bleibt die Zulässigkeit des Schlusses, dass der Reductionsrückstand im Schiffchen „fast ausschliesslich aus Schwefelkalium und metallischem Thallium" bestanden habe, von nicht unbegründeten Zweifeln umgeben.

Nach diesen Vorbemerkungen giebt der Verf. im Folgenden ein kurzes Referat über die neuerlich von ihm angestellten Versuche.

Versuch I.

0,838 Grm. Kalium-Thalliumsulfid (bei 100° getr.) wurden in genau derselben Weise, wie bei dem früheren Versuche des Verf., jedoch auf einem Porzellanschiffchen im böhmischen Glasrohr bei ganz langsam gesteigerter Temperatur der Wirkung eines reinen und trocknen Wasserstoffstroms ausgesetzt.[1]) Wie früher, so wurde auch bei diesem und allen folgenden Versuchen das austretende Gas durch ammoniakalische Kupfernitratlösung geleitet.

Die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs war bereits nach etwa $^1/_2$ Stunde entwichen, während die Temperatur allmählich vom Schmelzpunkte des Sulfosalzes bis gegen die

[1]) Um eine unmittelbare Berührung des Schiffchens mit der Wand des Glasrohrs zu vermeiden, wurde bei diesen Versuchen das Schiffchen mit einer ganz dünnen Unterlage von feinen Asbestfäden versehen, die zuvor mit Salzsäure ausgezogen und im Wasserstoffstrome anhaltend ausgeglüht waren.

dunkle Rothgluth gesteigert worden war. Von diesem Zeitpunkte ab wurde, obgleich sich die Substanz dauernd in dunkler Rothgluth befand, das Auftreten von Schwefelwasserstoff schwächer und schwächer, schliesslich (nach etwa 1 Stunde) so schwach, dass in der vorgelegten Kupferlösung eine deutlich bemerkbare Trübung nicht mehr entstand. Eine Ausscheidung von metallischem Thallium im Schiffchen wurde bis dahin nicht beobachtet. Auch war in keinem Zeitpunkte der Reduction ein Schwefelbeschlag im Rohr bemerkbar geworden. Dagegen hatte sich an der oberen Röhrenwand (über dem Schiffchen) ein grauer Sublimat von Thalliumsulfür angesetzt, der indess auf der Innenseite durch aufgespritzte Theilchen des Schiffcheninhalts uneben und höckerig erschien.

Das Gewicht des Rückstandes (im Schiffchen und Rohr) betrug 0,750 Grm., die Gewichtsabnahme also 0,088 Grm. = 10,50 %.

Der Rückstand wurde darauf im Wasserstoffstrome weiter erhitzt und zwar 5 Stunden en suite bis zur vollen Rothgluth. Da zu Anfang dieser Periode von neuem etwas Schwefelwasserstoff auftrat und gleichzeitig im Schiffchen einzelne kleine Kugeln von metallischem Thallium sich ausschieden, so liess sich nicht verkennen, dass die Reduction bei der jetzt herrschenden höheren Temperatur in einem schwachen Fortschritt begriffen sei; doch war dieser in der That nur unbedeutend, wie die Fällungserscheinungen in der Vorlageflüssigkeit deutlich erkennen liessen. Auch schwächte sich das Auftreten von Schwefelwasserstoff sehr bald wieder ab, schliesslich in dem Grade, dass in der letzten Stunde des Erhitzens kaum noch eine bemerkbare Trübung in der Kupferlösung eintrat. Da Angesichts dieser Erscheinungen von einer wirklichen, stetig fortschreitenden Reduction nicht mehr die Rede sein konnte, so wurde der Versuch abgebrochen.

Das Gewicht des Gesammtrückstandes betrug nunmehr noch 0,728 Grm. und es war daher eine Gewichtsabnahme von zusammen 0,110 Grm. = 13,13 % eingetreten.

Das Gewicht des Beschlages an der oberen Röhrenwand betrug nahezu 0,052 Grm. = 6,2 % der angewandten Substanz. Derselbe bestand aus sublimirtem Thalliumsulfür, etwas daraus

reducirtem metallischem Thallium und Schwefelkalium, welches letztere durch Wasser leicht ausgezogen wurde.

Der Rückstand im Schiffchen, in dem sich hier und da kleine glänzende Kugeln in metallischem Thallium eingelagert fanden, erschien nach dem Erstarren matt und von dunkelbrauner Farbe. Bei Luftabschluss mit luftfreiem Wasser behandelt, löste sich derselbe zum Theil mit intensiv brauner Farbe, doch trübte sich die Lösung bald und liess unter allmählicher Entfärbung schwarzbraune Flocken von Schwefelthallium fallen.

Versuch II.

Die angewandte Substanz betrug 0,751 Grm. Die Reduction wurde ebenso ausgeführt wie bei Versuch I; als nach $1^1/_2$stündigem, allmählich bis zur dunklen Rothgluth gesteigertem Erhitzen nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff auftraten, wurde zur ersten Wägung geschritten. Das Gewicht des Reductionsrückstandes betrug 0,673 Grm., also die Gewichtsabnahme 0,078 Grm. = 10,39 %.

Nach weiterem $5^1/_2$stündigem Erhitzen bis zur vollen Rothgluth und nachdem sich das austretende Gas fast völlig frei von Schwefelwasserstoff erwiesen hatte, betrug das Gewicht des Rückstandes noch 0,652 Grm., die Gewichtsabnahme also 0,099 Grm. = 13,18 %.

Um diesen Gesammtverlust an Schwefel zu controliren, wurde die ganze Vorlageflüssigkeit sammt den darin entstandenen Fällungen von Schwefelkupfer zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen. Auf bekannte Weise wurden dann 0,720 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend 13,16 % Schwefel, was sehr nahe mit der aus dem Verlust gefundenen Menge übereinstimmt.

Im Reductionsrückstande wurde die Gesammtmenge des Schwefels und des Kaliums bestimmt. Es wurden erhalten:

0,424 Grm. schwefels. Baryt = 7,72 % Schwefel und
0,212 Grm. schwefels. Kali = 12,65 % Kalium.

Da nun 12,65 % Kalium 5,17 % Schwefel zu Schwefelkalium binden, so muss der Rest des Schwefels 7,72 %—5,17 % = 2,55 % an Thallium gebunden gewesen sein.

Das Gesammtergebniss dieses Versuches würde demnach ausgedrückt sein durch die Zahlen:

13,18 %	Schwefel (als H_2S entwichen)
17,82 „	Schwefelkalium
34,94 „	Thalliumsulfür (a. d. S berechn.)
34,04 „	Thallium (a. d. Diff.)
99,98 %.	

Versuch III.

Angewandte Substanz = 0,682 Grm. von derselben Bereitung wie bei Versuch II.

Die Reduction wurde ohne Unterbrechung 9 Stunden unterhalten, zunächst und so lange Blasenbildung stattfand (etwa 1 Stunde) bei dunkler, dann 8 Stunden bei voller Rothgluth, bis die Bildung von Schwefelwasserstoff bei dieser Temperatur so gut wie völlig erlahmt war.

Der Reductionsrückstand (im Schiffchen und Rohr) wog 0,593 Grm., demnach betrug die Gewichtsabnahme 0,089 Grm. = 13,05 %.

Von diesem Rückstande wurde nur der in Wasser unlösliche Theil auf den Gehalt an Schwefel und Thallium untersucht. Es wurden erhalten:

0,124 Grm. schwefels. Baryt = 2,49 % Schwefel und
0,728 Grm. Jodthallium = 65,80 % Thallium.

Aus dem Verlust an Schwefel bei der Reduction (13,05 %) ergiebt sich, dass überhaupt 20,84 %—13,05 % = 7,79 % Schwefel im Rückstande enthalten waren. Davon sind nach der Analyse 2,49 % an Thallium, folglich der Rest, d. h. 5,3 % an Kalium gebunden zu denken.

Das Ergebniss dieses Versuches stellt sich daher wie folgt:

13,05 %	Schwefel (als H_2S entw.)
18,20 „	Schwefelkalium (a. d. S berechn.)
34,01 „	Thalliumsulfür
34,28 „	Thallium
99,54 %.	

Versuch IV.

0,694 Grm. Substanz (einer neuen Bereitung) wurden wie in Versuch III behandelt, doch wurde das Erhitzen bis zur vollen Rothgluth nur etwa 5 Stunden fortgesetzt, da — wohl

in Folge einer geringen Beschleunigung des Wasserstoffstromes — schon nach Verlauf dieser Zeit das Auftreten von Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden herabgesunken war.

Das Gewicht des Reductionsrückstandes betrug 0,603 Grm., die Gewichtsabnahme also 0,091 Grm. = 13,11 %.

Im Rückstande wurden alle drei Bestandtheile, Kalium, Thallium und Schwefel nach bekannten Methoden bestimmt und zwar wurden erhalten:

0,198 Grm. schwefels. Kali = 12,78 % Kalium,
0,746 Grm. Jodthallium = 66,25 % Thallium und
0,394 Grm. schwefels. Baryt = 7,79 % Schwefel.

Die gefundenen 12,78% Kalium binden 5,22% Schwefel zu Schwefelkalium; der Rest von 7,79 %—5,22 % = 2,57 % Schwefel gehört also dem Thallium an und vermag 32,64% desselben zu Thalliumsulfür zu binden. Unverbunden bleiben also 66,25%—32,64% = 33,61 % Thallium.

Demnach wäre das Gesammtergebniss dieses Versuches ausgedrückt durch die Zahlen:

13,11 % Schwefel (als H_2S entw.)
18,00 „ Schwefelkalium
35,21 „ Thalliumsulfür
33,61 „ met. Thallium

Wenn der Verf. nach diesen Versuchsergebnissen nun auch einräumt, dass bei einer Temperatur, die erheblich höher liegt als die bei seinem früheren Versuche angewandte, das anfangs gebildete Thalliumsulfür eine partielle Weiterreduction zu metallischem Thallium erleidet, so glaubt er doch für die Versuchsbedingungen, unter denen und für die Temperaturgrenzen, innerhalb deren er damals gearbeitet hat, seine älteren Angaben unbedingt aufrecht erhalten zu sollen. Wie die in den obigen Versuchen I und II primo loco mitgetheilten Zahlen ausweisen, beträgt der Verlust an Schwefel, den das Kalium-Thalliumsulfid beim Erhitzen im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erleidet, in der That und in völliger Uebereinstimmung mit der älteren Beobachtung des Verf. nahezu die Hälfte des Gesammtgehaltes, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Die Hälfte vom S.-Gehalt beträgt:	Vers. I:	Vers. II:	ält. Vers.
10,42 %	10,50 %	10,39 %	10,05 %

Es steht hiernach ausser allem Zweifel, dass die Reduction des Kalium-Thalliumsulfids keineswegs von Anfang bis zu Ende einen stetigen und gleichmässigen Verlauf nimmt, wie es z. B. bei dem oben erwähnten, von den Herren Krüss und Solereder zum Vergleich herangezogenen Natrium-Wismuthsulfid der Fall ist, dass sich dieselbe vielmehr — und es bezeichnet dies für ein Schwefelsalz einen seltenen Ausnahmefall — bei steigender Temperatur absatzweise vollzieht und dass dabei mindestens zwei besondere Stadien zu unterscheiden sind, die sich, wenn sonst die Temperatur langsam und vorsichtig gesteigert wird, ziemlich scharf gegeneinander abgrenzen. Dies entzieht sich freilich der Beobachtung, wenn gleich von vornherein stark erhitzt und wenn auf den controlirenden Einblick in den Verlauf der Reduction verzichtet wird, den allein die Anwendung einer geeigneten, Schwefelwasserstoff absorbirenden Vorlageflüssigkeit zu gewähren vermag.

Im ersten der beiden Stadien findet schon bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt der Verbindung wenig zu übersteigen und eben nur die dunkle Rothgluth zu erreichen braucht, eine frequente Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, wie die reichliche, schnell zunehmende Fällung in der vorgelegten Kupferlösung deutlich erkennen lässt. Die Reduction nimmt also in diesem Stadium einen glatten und schnellen Verlauf, jedoch nur so lange, bis sich die Bildung von Thalliumsulfür vollzogen hat; dann aber hält sie an, erfährt gleichsam eine Cäsur und kann für die gegebene Temperatur (dunkle Rothgluth) als beendigt angesehen werden. Erst bei einer erheblich höheren Temperatur (voller Rothgluth) tritt sie von neuem auf, um in einem trägen Tempo und in abgeschwächter Form etwas weiter zu schreiten.[1])

[1]) Obgleich dies letztere Verhalten sich im Vergleich zu dem der meisten anderen Sulfosalze als ein ganz ungewöhnliches darstellt, haben die Herren Krüss und Solereder doch daraus, dass dies Verhalten dem Verf. bei seinem früheren Versuche entgangen ist, Veranlassung genommen, auch gegen die Genauigkeit seiner übrigen Reductionsversuche

Damit beginnt das zweite Stadium. Lassen nun auch die während desselben sich ausscheidenden Kügelchen von metallischem Thallium keinen Zweifel darüber, dass der Rückstand einen weiteren Verlust an Schwefel erleidet, so weisen doch die in der vorgelegten Kupferlösung auftretenden Fällungserscheinungen mit Deutlichkeit aus, dass die Reduction während dieses ganzen zweiten Stadiums überhaupt nur eine schwache ist, — dass sie ausserdem einen auffallend trägen und einen unvergleichlich trägeren Verlauf nimmt, als im ersten. Von vornherein schon ziemlich unbedeutend und langsam zunehmend, wird die Fällung von Schwefelkupfer sehr bald so gering und unscheinbar, dass die Vorlageflüssigkeit kaum noch eine bemerkbare Trübung erfährt, — zum Beweise, dass nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff gebildet werden. Dies spurenweise Auftreten von Schwefelwasserstoff hält nun zwar noch einige Zeit an, doch ist dasselbe so unbedeutend,

---

aus früherer Zeit leise Zweifel anklingen zu lassen. Sie sagen nämlich auf S. 2739 (a. a. O.) oben:

„Aus Obigem geht also wohl hervor, dass Schneider nicht immer „seine Reductionsversuche bis zur Gewichtsconstanz der Reductionsrück„stände fortsetzte, er führt dieses wenigstens auch an keiner Stelle seiner „umfangreichen Untersuchungen über Sulfosalze an."

Es ist dem Verf. unverständlich, wie man sich berechtigt halten kann, aus einem Falle, noch dazu einem solchen, der sich deutlich als ein Ausnahmefall kennzeichnet, ohne Weiteres und ohne sichere Beweisgründe auf andere Fälle zu schliessen.

Uebrigens sei bemerkt, dass in den Fällen, in denen die Reduction unter Anwendung einer geeigneten Vorlageflüssigkeit ausgeführt wurde, aus den in der letzteren auftretenden Erscheinungen mit nicht geringerer Sicherheit als aus Controlwägungen auf die Beendigung der Reduction geschlossen werden konnte, denn wenn im letzten Stadium des Erhitzens weder ein Schwefelbeschlag im Rohr noch eine Trübung in der gegen Schwefelwasserstoff so ungemein empfindlichen ammon. Kupferlösung beobachtet wurde, so war schlechterdings nicht einzusehen, wodurch der Reductionsrückstand noch eine weitere Gewichtsabnahme erfahren haben sollte. Es durfte daher in diesen Fällen bei dem Ergebniss der letzten Wägung sein Bewenden haben.

In allen anderen Fällen aber, in denen eine Vorlageflüssigkeit nicht benutzt wurde (vergl. Pogg. Ann. **136**, 462; **138**, 310, 313 u. 608; **141**, 534; **151**, 441), verstanden sich die bis zur Gewichtsconstanz wiederholten Controlwägungen in dem Grade von selbst, dass es völlig überflüssig erschien, dieselben besonders zu erwähnen.

dass das Rohr nebst Inhalt während eines Zeitraums von $1-1^1/_2$ Stunden trotz dauernd angewandter Rothgluth nur noch eine kaum bemerkbare Gewichtsabnahme erfährt.

Diese Erscheinungen, die für die eingehaltene Temperatur (Rothgluth) die Beendigung der Reduction andeuten, treten nun — und dies dürfte besondere Beachtung verdienen — stets früher ein, als den Anforderungen der Zersetzungsgleichung:

$$K_2S,\ Tl_2S_3 + 6H = 3H_2S + K_2S + Tl_2$$

völlig entsprochen ist.

Nach dieser Gleichung müsste nämlich der während der Reduction eintretende Verlust an Schwefel 15,63 % betragen; wie indess die obigen Versuche zeigen, hat es der Verf. nur auf wenig mehr als 13 % zu bringen vermocht, obgleich Stunden lang die höchste Temperatur eingewirkt hatte, die sich mit zwei dicht neben einander aufgestellten, grossflammigen Bunsen'schen Brennern hervorbringen liess, — eine Temperatur, bei der das böhmische Glasrohr trotz der schwachen Belastung (Schiffchen nebst Inhalt wogen etwa 4 Grm.) sich ziemlich stark nach unten zu biegen begann.

Dieser bei den obigen Versuchen wiederholt beobachtete Verlust von nahezu 13 % Schwefel sowohl als auch das Ergebniss der mit dem Reductionsrückstande angestellten Analysen entspricht nun, wenn nicht genau, so doch annähernd Verhältnissen, die in der folgenden Zersetzungsgleichung ihren Ausdruck finden:

$$2(K_2S,\ Tl_2S_3) + 10H = 5H_2S + 2K_2S + Tl_2S + Tl_2.$$

Zum Beweise dafür stellt der Verf. die dieser Gleichung entsprechenden Zersetzungsprodukte mit den bei den obigen Versuchen direct beobachteten und den daraus abgeleiteten Werthen im Folgenden zusammen:

		Theorie:	Vers. I:	Vers. II:	Vers. III:	Vers. IV:
S (als H_2S entw.)		13,03 %	13,13 %	13,18 %	13,05 %	13,11 %
Rückstand	K_2S	17,95 „	—	17,82 „	18,20 „	18,00 „
	Tl_2S	35,81 „	—	34,94 „	34,01 „	35,21 „
	Tl	33,21 „	—	34,04 „	34,28 „	33,61 „
		100,00 %	—	99,98 %	99,54 %	99,93 %.

Schwerlich dürfte die unverkennbare Annäherung dieser Versuchszahlen an die der vorstehenden Gleichung entsprechenden Werthe etwas rein Zufälliges sein; dieselbe scheint vielmehr auszuweisen, dass die Reduction des Kalium-Thalliumsulfids, sobald $^5/_8$ des Schwefelgehaltes ausgeschieden sind und der Rückstand folglich auf 2 Mol. Schwefelkalium noch etwa 1 Mol. unzersetztes Thalliumsulfür enthält, von neuem und zwar bei voller Rothgluth eine Unterbrechung erleidet und dass es daher, soll ein weiteres Fortschreiten derselben erfolgen, der Anwendung einer noch höheren Temperatur bedarf.[1])

Ob das im Rückstande noch enthaltene Thalliumsulfür mit dem Schwefelkalium nur innig gemengt oder ob es — etwa im Sinne der Zeichen $\left.\begin{matrix}K_2S\\K_2S\end{matrix}\right\rangle Tl_2S$ — in loser chemischer Verbindung mit demselben zu denken und ob es in dieser Verbindung schwerer reducirbar sei, als im freien Zustande, — dies Alles mag dahingestellt bleiben. Thatsache ist, dass wenn der erkaltete Inhalt des Schiffchens bei Luftabschluss mit luftfreiem Wasser behandelt wird, sich ein erheblicher Theil zu einer klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit auflöst, aus der sich, indem sie sich langsam entfärbt, schwarzbraune Flocken von Thalliumsulfür in reichlicher Menge ausscheiden, — Erscheinungen, die in der That an das Verhalten einer losen, wenig beständigen Verbindung von Schwefelkalium und Thalliumsulfür erinnern.

Wie dem aber auch sein mag, so ist doch soviel sicher, dass der unter den oben genau angegebenen Versuchsbedingungen, insbesondere bei der angewandten Temperatur erhaltene Reductionsrückstand noch unzersetztes Thalliumsulfür enthält, wie sich mit einfacher Consequenz schon daraus ergiebt, dass derselbe stets mehr Schwefel enthält, als dem vorhandenen Kalium entspricht.

---

[1]) Sollte es den Herren Krüss und Solereder gelungen sein, vermittelst der von ihnen angewandten Heizvorrichtung eine noch etwas höhere Temperatur hervorzubringen, als die bei dem obigen Verfahren vom Verf. erreichte, so wäre es ja denkbar, dass ein den Werth von 13% etwas übersteigender Schwefelverlust eingetreten sei; dass derselbe aber — selbst bei Anwendung der bestwirkenden Verbrennungslampe — den vollen Betrag von 15,63% erreicht haben sollte, — das glaubt der Verf. nach dem, was er bei seinen oben besprochenen Reductionsversuchen wiederholt beobachtet hat, als unwahrscheinlich bezeichnen zu sollen.

Möglich, dass bei einer Temperatur, die erheblich höher liegt, als selbst schwer schmelzbare Glasgefässe sie auszuhalten pflegen, etwa beim Erhitzen der Substanz im Rose'schen Tiegel über einem mässig starken Gebläse die Reduction weiter fortschreitet und sich im Sinne der Zeichen

$$K_2S, Tl_2S_3 + 6H = 3H_2S + K_2S + Tl_2$$

vollendet. Der Verf. hat indess von der Anstellung eines in diese Richtung fallenden Versuches abgesehen, da auf ein genaues quantitatives Ergebniss kaum zum zählen, vielmehr zu befürchten war, dass bei der hohen Temperatur ein Angriff der Tiegelmasse durch das Schwefelkalium eintreten könne und dass ein uncontrolirbarer Verlust durch Verflüchtigung von Thalliumsulfür schwer zu vermeiden sein werde.

Hiernach gebührt den Herren Krüss und Solereder unbestritten das Verdienst, gezeigt zu haben, dass die Reduction des Kalium-Thalliumsulfids — während sie bei dunkler Rothgluth genau den vom Verf. früher angegebenen Verlauf nimmt — bei einer viel höheren Temperatur (voller Rothglühhitze) einen weiteren Fortschritt macht, wobei ein Theil des Thalliums im metallischem Zustande ausgeschieden wird.

Dafür aber, dass der von ihnen erhaltene Reductionsrückstand wesentlich nur ein Gemenge von Schwefelkalium und metallischem Thallium gewesen sei, — dafür haben die genannten Herren nach des Verf. Dafürhalten einen vollgültigen Beweis nicht erbracht. Ohne die Menge des bei der Reduction unter der Form von Schwefelwasserstoff ausgeschiedenen Schwefels bestimmt, — ohne den Beschlag an der oberen Röhrenwand, obgleich derselbe offenbar zum Reductionsrückstande gehörte, in ihre Analyse einbezogen, — ohne endlich (was von besonderer Wichtigkeit gewesen wäre) das Verhältniss zwischen Schwefel und Kalium im Gesammtrückstande festgestellt zu haben, waren sie kaum in der Lage, ihre Annahme, dass der Rückstand fast ausschliesslich aus Schwefelkalium und metallischem Thallium bestanden habe, durch sichere und einwandfreie Argumente hinreichend begründen zu können.

Angenommen aber auch, die Zersetzung des Kalium-Thalliumsulfids verliefe bei Rothglühhitze glatt und vollständig nach der Gleichung:

$$K_2S, Tl_2S_3 + 6H = 3H_2S + K_2S + Tl_2,$$

so würde hieraus, sowie aus den anderweitigen (a. a. O.) mitgetheilten Beobachtungen der Herren Krüss und Solereder doch noch keineswegs das folgen, was sie daraus schliessen zu dürfen geglaubt haben. Sie sagen nämlich gegen Ende ihrer Mittheilung wörtlich Folgendes:

„Wir können deshalb unser Wissen über das Verhalten „der Sulfosalze im Wasserstoffstrome dahin zusammenfassen, „dass die Sulfosäuren in Sulfosalzen durch Wasserstoff eben„soweit reducirt werden können, als wenn sie allein der Ein„wirkung dieses Gases unterworfen werden."

Nun sind aber Thatsachen bekannt, die, weit entfernt, sich mit dieser von den Herren Krüss und Solereder aufgestellten Regel in Einklang zu befinden, die unbedingte Gültigkeit derselben vorläufig zweifelhaft erscheinen lassen.

An mehr als einer Stelle seiner Abhandlungen über Schwefelsalze[1]) hat der Verf. darauf hingewiesen, dass nach den Untersuchungen von H. Rose das Natrium-Sulfantimoniat $= Na_3SbS_4$ oder $3Na_2S, Sb_2S_5$ (Schlippe'sches Salz) beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nur seinen Wassergehalt abgiebt, einen Verlust an Schwefel aber nicht erleidet, während doch die Schwefelverbindungen des Antimons durch Wasserstoff so leicht reducirbar sind.

Das dem Kalium-Thalliumsulfid hinsichtlich der Constitution, der Krystallform und des ganzen äusseren Habitus so nahestehende Kalium-Indiumsulfid[2]) $= K_2S, In_2S_3$ kann im Wasserstoffstrome bis zur Rothgluth erhitzt werden, ohne

---

[1]) Vergl. Pogg. Ann. **138**, 609 u. **141**, 535; ferner das. Jubelb. S. 162.

[2]) In Michaelis' Lehrbuch **4**, 1747 sind bei den Quellennachweisen für die Abhandlung des Verf. über Kalium- und Natrium-Indiumsulfid, die in Pogg. Ann., Jubelband S. 158—165 abgedruckt ist, zwei schwere Fehler untergelaufen, da anstatt der richtigen Stelle citirt sind: Pogg. Ann. **151**, 437 u. **153**, 588, wo von ganz anderen Gegenständen die Rede ist.

Bei dieser Gelegenheit mag auf einen anderen Druckfehler aufmerksam gemacht sein, der sich in demselben Werke **3**, 1276 findet. Daselbst sind bei den beiden Citaten die Zahlen 1 und 2 verwechselt, denn Streckers Angaben über Tl_2S_3 stehen Ann. Phys. **135**, 215 und des Verf. Abhandlung über Kalium-Thalliumsulfid findet sich in diesem Journ. [2] **2**, 168 (nicht 162) abgedruckt.

eine bemerkbare Reduction zu erfahren, während Indiumsulfid für sich durch Wasserstoff bei Rothglühhitze zwar nicht leicht, aber doch vollständig zu metallischem Indium reducirt wird.

Der Verf. hat erst kürzlich mit diesem Sulfosalz einen neuen Reductionsversuch angestellt und dabei seine früheren Angaben durchaus bestätigt gefunden: das Salz (0,250 Grm.) zeigte nach $^5/_4$ stündigem Erhitzen bis zur vollen Rothgluth, wobei keine Schmelzung erfolgt, eine Abnahme von kaum 0,001 Grm. und erschien äusserlich ganz unverändert. Schwefelwasserstoff war während des Erhitzens nur in Spuren aufgetreten. Ob bei noch höherer Hitze, etwa über dem Gebläse, Reduction eintritt, hat der Verf. bis jetzt nicht untersucht.

Für die beiden Sulfosalze $2K_2S$, PtS_2 und $2K_2S$, PdS_2 hat es der Verf.[1]) wenigstens wahrscheinlich gemacht, dass sie durch Wasserstoff selbst bei hoher Hitze nicht reducirt werden. Zweifach-Schwefelplatin dagegen ist bekanntlich leicht reducirbar, Zweifach-Schwefelpalladium wenigstens bis zur Stufe des Halb-Schwefelpalladiums (Pd_2S), welches allerdings einen Theil seines Schwefelgehaltes hartnäckig zurückhält. Ueber diese beiden Sulfosalze hofft der Verf. bald Näheres mittheilen zu können, ebenso über $2K_2S$, SnS_2 und $2Na_2S$, PtS_2, welche wie jene der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs hartnäckig zu widerstehen scheinen.

Diese Beispiele werden zeigen, dass die von den Herren Krüss und Solereder vermuthete Gesetzmässigkeit, wenn auch in zahlreichen Fällen, so doch keineswegs überall zutrifft. Es ist überhaupt sehr schwer, bezüglich der Widerstandsfähigkeit der Sulfosalze gegen die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs allseitig gültige Regeln aufzustellen. Im Allgemeinen wird man sagen dürfen: dass diejenigen Sulfosalze die widerstandsfähigsten sind, die neben einer starken Sulfobase eine entsprechend starke Sulfosäure enthalten; doch spielt neben der Art und dem Charakter der näheren Bestandtheile die relative Menge derselben offenbar eine wichtige Rolle, und zwar scheint die Widerstandsfähigkeit den höchsten Grad bei denjenigen Sulfosalzen zu erreichen, die einen gewissen Ueberschuss an einer starken Sulfobasis enthalten und die

[1]) Pogg. Ann. **141**, 535.

daher, wie etwa das Schlippe'sche Salz, als basische Sulfosalze angesprochen werden können.

Doch auch hier zeigt sich die Regel von einer gewichtigen Ausnahme durchbrochen, denn das oben erwähnte Kalium-Indiumsulfid ist ein durchaus normal zusammengesetztes Sulfosalz, frei von jedem Ueberschuss an Sulfobasis, und dennoch leistet es selbst bei Rothglühhitze der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs hartnäckigen Widerstand.

Und endlich noch ein Wort über die den Herren Krüss und Solereder nicht gelungene Darstellung des Kaliumplatin-Sulfoplatinats.[1]) Sie sagen darüber wörtlich Folgendes:

„Es konnten weder nach der Schneider'schen Methode „noch einstweilen auf anderem Wege analysenreine Produkte „dieses Salzes erhalten werden."

Wenn Jemand dies liest, der wie der Verf. das in Rede stehende Präparat häufig dargestellt hat, ohne dabei jemals auf die geringsten Schwierigkeiten gestossen zu sein, so vermag er kaum ein leises Befremden darüber zu unterdrücken, dass die genannten Herren mit einer so einfachen Operation nicht haben zu Stande kommen können.

Wiederholte Darstellungen des Präparates haben erkennen lassen, dass das Verhältniss von 1 Thl. Platinschwamm, 6 Thln. reiner Pottasche und 6 Thln. Schwefel die besten Resultate liefert, dass wenigstens, wenn die Platinmenge höher gegriffen wird, nicht mit gleicher Sicherheit ein gleich reines Präparat erhalten wird.

Ob die Herren Krüss und Solereder nun u. A. auch das erstere Verhältniss als das nach der gegebenen Vorschrift nächstliegende geprüft haben, ob sie ferner in Bezug auf Schmelzdauer und Temperatur das Rechte getroffen haben, — das Alles entzieht sich der Kenntniss des Verf. Mag aber das Misslingen ihrer Versuche einen Grund gehabt haben, welchen es wolle: — an der Methode als solcher hat es sicher nicht gelegen.

Durch die vorstehenden Auseinandersetzungen veranlasst, auf das Kalium-Thalliumsulfid im Detail zurückzukommen,

---

[1]) Pogg. Ann. 138, 604.

nimmt der Verf. die willkommene Gelegenheit wahr, seinen früheren Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten dieses Sulfosalzes einige ergänzende Bemerkungen hinzuzufügen.

Im Anschluss an die s. Z. von G. Rose (a. a. O. S. 668) gegebene Notiz über die Krystallform des qu. Salzes und die eigenthümlichen Zeichnungen, die (unter dem Mikroskop) bei durchfallendem Licht an den Krystallen hervortreten, ist zu bemerken, dass an den bei späteren Darstellungen erhaltenen Krystallen ausser der früher mitgetheilten (in der nachstehenden Fig. 1 nochmals abgebildeten) verschiedene andere zum Theil sehr charakteristische Zeichnungen beobachtet worden sind.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Einige der am häufigsten auftretenden sind (stark vergrössert) in den Figuren 2, 3 und 4 dargestellt, worin die punktirten Stellen rothbraun in verschiedenen Nüancen und durchscheinend, die freien Stellen röthlichgelb und durchsichtig zu denken sind. Es schien nicht ohne allen Werth zu sein, diese Bilder festzuhalten, da sie für die Erkennung des qu. Sulfosalzes und für die Unterscheidung desselben von anderen ähnlichen Verbindungen einen brauchbaren Anhalt zu gewähren vermögen.

Die erheblichen Abweichungen, welche diese Zeichnungen untereinander aufweisen, ohne dass die Form der Krystalle (dünne quadratische Tafeln) eine Aenderung erleidet, dürften auf sehr verschiedene Einflüsse zurückzuführen sein. Nicht unwahrscheinlich, dass schon die unvermeidlichen Schwankungen in der bei Darstellung des Präparates angewandten Schmelztemperatur sowie die mehr oder weniger verlangsamte Erkaltung der Schmelze auf die innere Gestaltung der Krystalle einen Einfluss ausüben.

Ausserdem aber scheint die Verbindungsform, in der das Thallium in die Schmelze eingeführt wird, nicht ohne Wirkung

zu sein. Wird Thalliumsulfat angewandt, wird also der Schmelze nur etwas schwefelsaures Kali zugeführt (woran sie ohnehin aus naheliegenden Gründen schon ziemlich reich ist), so bilden sich vorwiegend Krystalle, die so gezeichnet sind, wie es in Fig. 3 und 4, seltener so, wie es in Fig. 2 angedeutet ist; wird dagegen Chlorthallium oder Jodthallium angewandt, so dass die Schmelze etwas Chlorkalium, resp. Jodkalium enthält, so entstehen nur ziemlich kleine, meist zu Gruppen verwachsene, fast ganz reine Krystalle von röthlichgelber Farbe, an denen eine besondere Zeichnung nicht zu bemerken ist.

Diese Erscheinungen entbehren nicht der Analogien und sie haben nichts Auffallendes, wenn man sich erinnnert, dass der Salmiak aus seiner wässrigen Lösung, wenn diese etwas Harnstoff enthält, statt in Octaëdern in Würfeln und dass aus einer harnstoffhaltigen Kochsalzlösung des Chlornatrium nicht in der gewöhnlichen Würfelform, sondern in Octaëdern und Cubooktaëdern anschiesst. Im vorliegenden Falle handelt es sich nun zwar nicht um eine Aenderung der Krystallform, doch aber um eine verschiedene molekulare Anordnung im inneren Bau der Krystalle bei sonst unveränderter Form derselben.

Das spec. Gew. der Verbindung war früher zu 4,263 bestimmt worden; diese Zahl bedarf indess der Berichtigung. Neuere Bestimmungen, mit reinerem Material und mit grösseren Substanzmengen ausgeführt, als bei der früheren Untersuchung zu Gebote standen, haben die Zahl 4,60 ergeben, die der Wahrheit sehr nahe kommen dürfte.

Wie der Verf. in der zehnten (Schluss-)Abhandlung über Schwefelsalze [1]) bereits angegeben hat, ist das Kalium-Thalliumsulfid nicht in dem Grade luftbeständig und unveränderlich, wie es anfangs und nach kürzerer Beobachtung scheinen wollte.

Längere Zeit in dicht verschlossenen, aber lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, erfahren die Krystalle, indem sie sich zugleich dunkler färben, eine langsam zunehmende Trübung, die sich allmählich bis zur völligen Undurchsichtigkeit steigert; sie erscheinen dann oberflächlich mattglänzend und braun,

[1]) Pogg. Ann. 153, 598.

zeigen aber noch deutlich die ursprüngliche Gestalt. Dieselbe Veränderung tritt noch schneller ein, wenn sie dem freien Luftzutritt ausgesetzt werden; in diesem Falle geben sie bei der Behandlung mit Wasser einen Auszug, der geringe Mengen von unterschwefligsaurem Alkali enthält.

Dagegen halten sie sich, im zugeschmolzenen Glasrohr unter trocknem Wasserstoff aufbewahrt, längere Zeit hindurch allem Anschein nach ganz unverändert.

Berlin, im Juni 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXIX. Zur Kenntniss der Tribromchinoline;

von

Ad. Claus und **P. Heermann.**

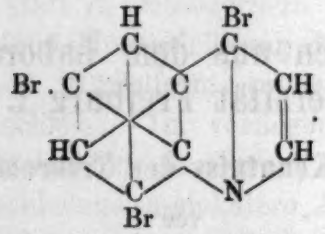
Nachdem in jüngster Zeit, namentlich durch die Untersuchungen von Claus[1]) und seinen Schülern, eine ganze Anzahl von Tribromderivaten des Chinolins bekannt geworden sind, welche auf verschiedene Weise theils aus den ihrer Structur nach definirten Bibromchinolinen, theils aus Bromchinolinsulfonsäuren erhalten werden, — dürfte ein genügendes Material vorliegen, um der eingehenderen Untersuchung dieser Verbindungen behufs Ortsbestimmung der in ihnen enthaltenen Bromatome näher zu treten; ja andererseits ist es nöthig geworden, diese Aufgaben in Angriff zu nehmen, um das ziemlich reichlich angehäufte Material zu sichten und damit einen sichern Einblick in die Substitutionsvorgänge, wie sie sich bei der Einführung von Brom in das Chinolin vollziehen, zu gewinnen.

Für das von Claus und Welter[2]) in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Tribromchinolin ist durch seinen

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **37**, 260. **40**, 445 ff. [2]) Das. **42**, 239.

genetischen Zusammenhang mit dem p-γ-Dibromchinolin die Stellung zweier Bromatome festgestellt, und es konnte sich für das dritte Bromatome — allerdings unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass auch dieses in den stickstofffreien Ring eingetreten ist, — eigentlich nur noch zwischen der Ortho- und Ana-Stellung um die Entscheidung handeln. — Wir haben daher, um diese Frage definitiv zur Entscheidung zu bringen, zunächst die synthetische Darstellung und das Studium der dazu nöthigen beiden Tribromchinoline, nämlich der o-p-γ-, und der p-ana-γ-Tribromverbindung unternommen und ausgeführt.

I. o-p-γ-Tribromchinolin:



Was die Synthese dieser Verbindung anbetrifft, so gelingt sie, wie erwartet, leicht nach der Methode von Claus und Collischonn[1]) aus dem o-p-Dibromchinolin über das bromwasserstoffsaure Dibromid dieser Base, indem man diese Verbindung[2]) in der früher beschriebenen Weise durch Erhitzen zur Zersetzung bringt. Dabei ist zu bemerken, dass diese Reaction am besten gelingt, wenn man sie langsam vor sich gehen lässt und die Substanz, welche nach dem Schmelzen etwa bei 185° unter lebhafterer Entwicklung von Bromwasserstoff sich zu zersetzen beginnt, drei bis vier Stunden lang auf diese Temperatur erhitzt, ohne die letztere erheblich steigen zu lassen, auch wenn die Reactionsmasse nach einiger Zeit wieder fest wird. Unter diesen Umständen bleibt allerdings

[1]) Ber. 19, 2765.

[2]) Das Nähere über diese Verbindung wird Hr. Caroselli, der mit einer eingehenden Untersuchung der Derivate des o-p-Dibromchinolins in meinem Laboratorium beschäftigt ist, und dem wir das Material zu diesen Versuchen verdanken, nächstens bei anderer Gelegenheit mittheilen. Claus.

immer nahezu die Hälfte des Dibromchinolins unbromirt, aber es ist auf diese Weise die sonst leicht sehr weitgehende Verharzung fast ganz vermieden und es resultirt ein Gemenge, welches im wesentlichen aus Dibromchinolin und Tribromchinolin und den Hydrobromaten dieser Basen besteht. — Zur Trennung der beiden Bromchinoline bietet ihre verschieden grosse Basicität das einfachste Hilfsmittel, insofern das Tribromchinolin als die schwächere Base beim Verdünnen der Auflösung des Gemisches in concentrirter Salzsäure mit Wasser zuerst Dissociation seines Salzes erleidet, also zuerst ausfällt, so dass es durch einige Male wiederholte, fractionirte Fällung leicht vollkommen frei von Dibromchinolin erhalten wird. — Zur weiteren Reinigung wird das so gewonnene Präparat aus Alkohol umkrystallisirt und sublimirt: dann erhält man schöne, schneeweisse Nadeln, welche constant bei 169°—169,5° (uncorr.) schmelzen. — Eine Brombestimmung bestätigt seine Zusammensetzung als reine Tribromverbindung.

	Ber. f. $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,57	65,63 %.

Das Tribromchinolin löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aether, noch leichter in Chloroform; verdünnte Säuren lösen es kaum, concentrirte Säuren dagegen leicht und aus diesen Lösungen kann man bei vorsichtigem Verfahren die Salze erhalten, die aber sehr unbeständig sind und selbst beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren dissociiren.

Das salzsaure Salz, im zugeschmolzenen Rohr durch Erhitzen mit conc. Salzsäure dargestellt, bildet kleine, übereinander gelagerte Krystalltafeln; aus alkoholischer Salzsäure krystallisirt es in kleinen, spitzen, derben Kryställchen. Beide Formen sind genau, wie die S. 242 von Claus und Walter beschriebenen und erleiden auch an der Luft allmählich Dissociation.

Das Platindoppelsalz kann aus der Lösung der Base in concentrirter wässriger oder alkoholischer Salzsäure als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten werden, dissociirt aber sehr leicht, schon beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren.

Eine Verbindung mit Jodmethyl bildet das Tribrom-

chinolin nicht; wenigstens kann ein Gemisch der beiden Substanzen im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 140° erhitzt werden, ohne dass eine Vereinigung erfolgt.

Von wässriger Kalilauge wird es auch bei mehrstündigem, lebhaftem Kochen nicht angegriffen. Alkoholische Kalilösung dagegen und ebenso ganz concentrirte Kalilauge entziehen nach einigem Kochen Brom.

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wird es entweder gar nicht angegriffen (verdünnte Permanganatlösung ohne Säure), oder die Oxydation (saure, auch noch so verdünnte Permanganatlösung) ist eine vollständige.

Rauchende Salpetersäure in der Kälte löst das Tribromchinolin auf, ohne es zu verändern. Salpeterschwefelsäure dagegen, namentlich beim Erwärmen, liefert leicht und glatt zwei Mononitroderivate, die unter Umständen in scheinbar einheitlichen Mischkrystallen vom constanten Schmelzp. 208° (uncorr.) auftreten. Dieselben können jedoch auf sehr einfache Weise getrennt werden, da die eine Nitroverbindung, welche in der Regel als Hauptprodukt erhalten wird, in Alkohol, auch in kochendem, unlöslich ist; während das zweite Nitroderivat leicht von Alkohol gelöst wird. — Das letztere krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in seideglänzenden Nadeln, welche bei 194°—195° (uncorr.) schmelzen. — Das in Alkohol unlösliche Nitrotribromchinolin kann aus Chloroform umkrystallisirt werden und bildet hellgrün gefärbte, glänzende Prismen oder mehr tafelförmige Krystalle, deren Schmelzp. zu 214°—215° (uncorr.) festgestellt wurde.

Vergleicht man die im Vorstehenden kurz zusammengestellte Beschreibung des aus o-p-Dibromchinolin dargestellten Tribromchinolins mit den Angaben von Claus und Welter[1]) über das aus dem γ-Bromchinolin durch weitere Bromirung entstehende Tribromprodukt, so wird ein Zweifel an der Identität dieser beiden Präparate nicht aufkommen können. Ebenso wenig wird es einer weiteren Auseinandersetzung bedürfen, dass damit der sichere Stellungsnachweis für die drei Bromatome erbracht ist, da das-

[1]) Siehe vorhergehende Abhandl. S. 239 dieses Bandes.

selbe Tribromchinolin einerseits aus der γ-Brom-, andererseits aus der o-p-Dibrom-Verbindung sich ableitet.

Von nicht geringerer Bedeutung, als diese specielle Ortsbestimmung, ist offenbar für die ganze Auffassung der Constitution des Chinolins die Substitutionsfolge, welche sich für die Bromirung dieser Base aus den verschiedenen von uns festgestellten Thatsachen ableitet; doch beabsichtige ich nicht, im Augenblick schon auf eine allgemeine Betrachtung in dieser Beziehung hier einzugehen, behalte mir aber eine solche, sowie ihre Ausdehnung auf die für die Nitrirung, Sulfonirung etc. von uns constatirten Regelmässigkeiten hiermit ausdrücklich vor. — Nur in Betreff anderer Gewinnungsmethoden des o-p-γ-Tribromchinolins seien hier noch die folgenden Bemerkungen angefügt:

Wenn durch den Stickstoff des Chinolins die für Wasserstoff eintretenden Bromatome in erster Linie in die γ-Stellung, sodann in die p- und o-Stellung orientirt werden, dann müssen die aus den einfachen Chinolinsulfonsäuren, welche die Sulfongruppe in einer dieser Stellen enthalten, durch Einwirkung von Brom in wässriger Lösung entstehenden Tribromchinoline die oben beschriebene o-p-γ-Verbindung sein, — wenn anders die wiederholt in einzelnen Fällen bewiesene, in andern Fällen als richtig vorausgesetzte Annahme, dass bei derartigen Reactionen Brom an den Platz der Sulfongruppe tritt, richtig ist.

Für die aus der Chinolin-p-sulfonsäure und der Chinolin-o-sulfonsäure[1]) auf diese Weise entstehenden Tribromprodukte haben wir das nun in der That mit vollster Sicherheit nachgewiesen: Aus beiden Sulfonsäuren entsteht das o-p-γ-Tribromchinolin vom Schmelzp. 169°—169,5° mit allen den beschriebenen, es charakterisirenden Eigenschaften. — Damit stehen betreffs der p-Sulfonsäure die früheren Angaben von Claus und Küttner[2]) im Einklang; nicht so trifft das aber in Beziehung auf die Bromirung der o-Sulfonsäure zu, denn für diese ist angegeben[2]), dass aus ihren Bromirungsprodukten

[1]) Die Chinolin-γ-sulfonsäure ist bislang noch nicht bekannt.

[2]) Ber. 19, 2883 u. 2885. Vergl. auch: Küttner, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

ein Tribromchinolin vom Schmelzp. 198° isolirt werden konnte. Nun ist aber mittlerweile von Lösche[1]) nachgewiesen worden, dass durch Einwirkung von Brom auf die Chinolin-ana-sulfonsäure ein Tribromchinolin, welches bei 198° schmilzt, gebildet wird; und wenn man demgegenüber in Betracht zieht, dass, wie wir heute wissen, bei der von Küttner angewendeten Sulfonirungsart des Chinolins stets ein Gemenge von o- und ana-Sulfonsäure entsteht, aus dem durch fractionirte Krystallisation der freien Säuren nur schwierig geringe Mengen reine o-Sulfonsäure gewonnen werden können, während sich in den späteren Krystallisationen die ana-Verbindung anreichert, — so klärt sich der scheinbare Widerspruch in einfacher Weise auf. Aus einem Bromirungsprodukt, welches sich noch von den Untersuchungen Küttner's her in der hiesigen Sammlung als ungereinigtes Reservematerial befand, konnten wir denn in der That leicht reines o-p-γ-Tribromchinolin mit dem Schmelzp. 170° neben einem zweiten Produkt vom Schmelzp. 198° isoliren. — Das letztere ist unzweifelhaft das von Küttner analysirte Tribromchinolin[2]) und stammt ebenso sicher von der Verunreinigung der von ihm zu diesen Versuchen verwendeten Säure durch ana-Sulfonsäure her. Uebrigens würde aber auch aus reiner Chinolin-o-Sulfonsäure ein Produkt vom Schmelzp. 198° erhalten werden können, da nach den Untersuchungen von Welter ja beim Weiterbromiren des o-p-γ-Tribromchinolins ein Tetrabromchinolin von nahezu dem gleichen Schmelzpunkt entsteht.

Dass aus der Chinolin-p-sulfonsäure durch Bromiren ein Dibromchinolin, wie jetzt sicher constatirt das p-γ-Dibromderivat, erhalten werden kann, während für die o-Sulfonsäure gleichzeitig mit dem Ersatz der Sulfongruppe durch Brom stets noch zwei Bromatome in die p- und γ-Stellung treten, spricht dafür, dass — analog wie im Anilin — auch im Chinolin die Neigung, in die o-Stellung Brom aufzunehmen, geringer ist als die, die p-Stellung durch Brom zu ersetzen; und dazu stimmt vorzüglich die anderen Orts bei

[1]) P. Lösche: Inaug.-Dissert. ‚Freiburg i. B. 1888.

[2]) Ob dieses Tribromchinolin, wie ich vermuthe, die p-ana-γ-Verbindung ist, darüber werden verschiedene Versuche, die ich eben ausführen lasse, in Bälde Aufklärung bringen. Claus.

unseren Untersuchungen constatirte Thatsache, dass beim Bromiren des Chinolins, wenn auch nur in kleiner Menge, die p-γ-Dibromverbindung gebildet wird, während das o-γ-Derivat auf diesem Wege nicht erhalten werden konnte. — Für das Monobromderivat der Chinolin-o-sulfonsäure, welches beim Bromiren des Esters dieser Säure[1]) erhalten wird, ist es von grossem Interesse, festzustellen, ob das Bromatom in die γ-Stellung, oder unter dem Einfluss der Sulfongruppe in die p-Stellung gelangt ist: Herr Herzmann ist mit der darauf bezüglichen Untersuchung soeben noch beschäftigt, hat aber bereits festgestellt, dass eines von beiden zweifellos der Fall ist, da die Bromchinolin-o-sulfonsäure beim Weiterbromiren in o-p-γ-Tribromchinolin übergeführt werden kann.

Auch die aus dem p-Bromchinolin entstehende von Claus und Zuschlag[2]) als p-Brom-o-sulfonsäure definirte Sulfonsäure liefert bei der Einwirkung von Brom auf ihre wässrige Lösung o-p-γ-Tribromchinolin vom Schmelzp. 169°. — Nach den neuerdings von Herrn Reinhard wieder aufgenommenen Untersuchungen über die Sulfonirung des p-Bromchinolins scheint bei dieser Reaction doch noch eine zweite Sulfonsäure, offenbar die p-Bromchinolin-ana-sulfonsäure entstehen zu können. Aus dieser würde beim Bromiren das p-ana-γ-Tribromchinolin vom Schmelzp. 198° zu erwarten sein, und damit fände die Angabe von Zuschlag[2]), der ein gegen 185° schmelzendes Gemenge der beiden Tribromchinoline unter Händen hatte, ihre einfache Erklärung. Doch könnte immerhin bei dem von Zuschlag erhaltenen Produkt auch eine geringe Menge von aus der reinen o-Sulfonsäure entstandenem Tetrabromchinolin mit im Spiel sein, deren Vorhandensein nach der einzigen vorliegenden Brombestimmung nicht ausgeschlossen erscheinen dürfte. — Die im Gange befindliche Untersuchung wird diesen Punkt bald zur Entscheidung bringen.

Endlich bleibt noch das wiederholt von Lubavin[3]) erwähnte Tribromchinolin hier zu definiren übrig, dem er

[1]) Claus u. Spies: dies. Journ. [2] 37, 266.
[2]) Dies. Journ. [2] 40, 460.
[3]) Vergl. Beilstein: Handb. d. org. Chem. 3, 749.

zwar den Schmelzp. 173°—175° beilegt, von dem man aber entschieden erwarten sollte, dass es gleichfalls mit dem o-p-γ-Tribromchinolin vom Schmelzp. 169,5° identisch ist. — In der That hat unsere Untersuchung unzweifelhaft die Richtigkeit dieser Erwartung bestätigt.

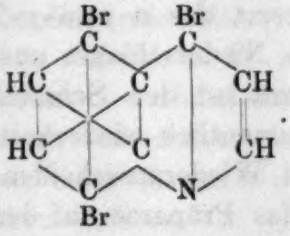
Herr Heermann hat genau nach den von Lubavin gegebenen Vorschriften — sowohl durch Behandeln von Chinolin mit Brom und Kochen des Produktes mit Alkohol, wie auch durch Bromiren von Tetrahydrochinolin — in grösserer Menge die betreffenden Präparate dargestellt. Aus den zunächst erhaltenen Rohprodukten lassen sich verschiedene, scheinbar einheitliche Präparate isoliren, unter denen namentlich solche mit dem Schmelzp. 166° einerseits und dem Schmelzp. 173°—175° andererseits constant auftreten. Durch weiteres Reinigen aber, besonders durch wiederholtes Auflösen in concentrirter etwa 40° warmer Salpetersäure und jeweiliges Wiederausfällen dieser Lösungen mit Wasser erhält man aus ihnen allen schliesslich beim Sublimiren unverkennbar die schönen Krystalle des o-p-γ-Tribromchinolins mit dem Schmelzp. 169°. Uebrigens haben wir auch durch Nitriren und Isoliren der charakteristischen Nitroderivate von dem Schmelzp. 214°, resp. 195° die Identität dieses Tribromchinolines mit dem o-p-γ-Tribromderivat sicher festgestellt.

Endlich hat Herr Günther, der mit der eingehenden Untersuchung der Hydrochinolin-o-sulfonsäure beschäftigt ist, auch aus dieser Säure durch Einwirkung von Brom das o-p-γ-Tribromchinolin — und zwar auch hier zuerst mit den scheinbar constanten Schmelzp. 166° oder 175° — erhalten.

Als beste Reinigungsmethode für derartige Präparate, die nach allen unsern mannigfachen Erfahrungen mit Vorliebe auftreten und auf andere Weise nur äusserst schwierig zu reinigen sind, ist die oben beschriebene Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu empfehlen, indem man eventuell die salpetersaure Lösung zuerst nur mit wenig Wasser zur Erzeugung einer nur geringen Ausscheidung versetzt und diese für sich entfernt. — Wenn es sich darum handelt, grössere Mengen des o-p-γ-Tribromchinolines darzustellen, dann wird von allen

den im Vorstehenden angeführten Methoden wohl die aus Chinolin-o-sulfonsäure die empfehlenswertheste sein, zumal wir ja jetzt für die Gewinnung dieser Säure im reinen Zustand — und das ist nöthig — eine bequeme Methode besitzen.

II. o-ana-γ-Tribromchinolin:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde vom synthetischen o-ana-Dibromchinolin[1]) (Schmelzp. 127°, dargestellt aus 2-4-Dibromanilin) ausgegangen. Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base wird in der gewöhnlichen Weise mit zwei Atomen Brom addirt und das erhaltene, eine rothe, krystallinische Masse bildende Dibromid: $C_9H_5Br_2N.HBr.Br_2$, der Zersetzung durch Erhitzen unterworfen. Schon dabei zeigt diese Verbindung im Gegensatz zu ihrem oben erwähnten Isomeren, dem Dibromhydrobromat des o-p-Dibromchinolins, einen wesentlichen Unterschied. Denn eine lebhaftere Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgt erst gegen 200°, also bei der Temperatur, bei welcher die Umsetzung des o-p-Dibromchinolinderivates ihren Abschluss erreicht, und um die Reaction in diesem Falle nur einigermassen vollständig zu Ende zu führen, muss man einige Stunden lang das Erhitzen bis zu 240° gesteigert fortsetzen. Die Abgabe von freiem Brom ist während des ganzen Processes zu beobachten. — Neben den in den Hals des Reactionsgefässes sublimirten gelblichen Krystallaggregaten von bromwasserstoffsauren Salzen besteht das Hauptprodukt aus einer im Gefäss zurückgebliebenen körnigen, schmutzig gefärbten Masse. Man behandelt alles zusammen am besten mit Essigsäure, filtrirt von den dabei ungelöst gebliebenen Verunreinigungen ab und trennt durch fractionirtes Fällen der essigsauren Lösung nach der

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 375.

schon früher besprochenen Methode die einzelnen Bromderivate des Chinolins. Besonders zu erwähnen ist noch, dass beim Zusammenbringen der Rohprodukte mit Kali ein intensiver Geruch von Isobuttersäure auftritt, wie er bei den entsprechenden Reactionsprodukten des o-p-Dibromchinolins niemals beobachtet worden ist.

Bei dem Fällen der essigsauren Lösung des Basengemenges mit Wasser fällt zuerst das o-ana-γ-Tribromchinolin in Form eines weissen Niederschlages aus, welcher ähnlich der o-p-γ-Verbindung zunächst den Schmelzp. 164° zeigt. Durch weiteres Reinigen, namentlich wiederholtes Auflösen in Säuren und in Alkohol und Wiederausscheiden aus diesen Lösungen mit Wasser, kann das Präparat auf den Schmelzp. 166° (uncorr.) gebracht werden, und in dieser Form liesse es sich bei flüchtiger Betrachtung wohl mit dem o-p-γ-Isomeren verwechseln.

Im ganz reinen Zustand besitzt das o-ana-γ-Tribromchinolin nach unseren Beobachtungen den Schmelzp. 168°–168,5° (uncorr.). Wir haben es jedoch so nur aus dem Platindoppelsalz durch Zersetzung desselben erhalten können. — Charakteristisch ist für diese Verbindung seine äusserst geringe Krystallisationsfähigkeit. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol, weniger in Aether oder Ligroïn — aber aus keinem dieser Lösungsmittel wird dieses Tribromchinolin in gut ausgebildeten schönen Krystallen, wie seine bis jetzt bekannten Isomeren sie mit Leichtigkeit liefern, erhalten, höchstens erhält man fast glanzlose, aus kleinen Nädelchen bestehende, warzenartige Aggregate, in der Regel aber bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine undeutliche, gewebeartige Masse zurück.

Das o-ana-γ-Tribromchinolin sublimirt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, weit leichter als seine Isomeren, bildet aber auch hierbei nicht immer schöne grosse Nadeln, wie die letzteren, sondern meist einen, allerdings krystallinischen, aber feinen, mehr pulverförmigen weissen Anflug und kann auch auf diesem Wege nur durch sehr vorsichtige und äusserst langsame Sublimation in glänzenden, deutlichen Nadeln erhalten werden. — Die Analyse der bei 168° schmelzenden Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,79 %
C	29,51	29,50 „
H	1,09	1,49 „.

Die basischen Eigenschaften des o-ana-γ-Tribromchinolins zeigen sich, wie zu erwarten war, als recht beschränkte. Die einfachen Salze mit den stärkeren Mineralsäuren lassen sich allerdings darstellen, sie krystallisiren sogar zum Theil recht schön — wie z. B. das salzsaure Salz in oktaëderähnlichen Formen — allein sie werden nur aus der Lösung in einem grossen Ueberschuss concentrirter Säure erhalten und dissociiren beim Zusammenkommen mit Wasser oder verdünnten Säuren ebenso, wie beim Aufbewahren oder beim langsamen Erhitzen.[1])

Aehnlich verhält es sich mit dem in schönen orangerothen Krystallen ausfallendem Platindoppelsalz, das sich aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystallisiren lässt und beim Erhitzen erst gegen 300° Zersetzung erleidet, ohne sich vorher zu verändern; aber beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren, oder mit Wasser oder Alkohol sofort in seine Componenten zerlegt wird. — Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_9H_4Br_3N \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,02	17,07 %.

Ein Jodmethylat bildet das o-ana-γ-Tribromchinolin nicht, wenigstens tritt beim Erhitzen desselben mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 140° eine Vereinigung nicht ein.

Gegen Kalilauge ist das Tribromchinolin ungemein beständig. Beim Schmelzen mit Aetzkali erfolgt bei höherer Temperatur unter Schwarzfärbung wohl theilweise Zersetzung, ein grosser Theil aber sublimirt aus der Schmelze heraus. — Erst nach mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali sind in diesem nennenswerthe Mengen Brom als Bromkalium nachzuweisen. Beim Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit

[1]) Bei raschem Erhitzen des salzsauren Salzes lässt sich der Schmelzpunkt gegen 270° constatiren.

macht sich dann vorübergehend ein charakteristischer, esterartiger Geruch bemerkbar.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das o-ana-γ-Tribromchinolin nicht ein. Nitrirung erfolgt am besten, wenn man mit dem üblichen Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Es entstehen dann zwei isomere Mononitroderivate[1]), die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht trennen lassen.

Die eine Nitroverbindung, die in geringerer Menge auftritt, ist löslich in Alkohol und schmilzt bei 197° (uncorr.); die andere ist in Alkohol fast unlöslich und hat nach dem Reinigen aus Petroläther den Schmelzp. 157° (uncorr.)

Beide Nitrotribromchinoline zeichnen sich aus durch auffallend geringe Krystallisationsfähigkeit und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den ihnen isomeren Nitroderivaten des o-p-γ-Tribromchinolins.

Das bei 157° schmelzende, in vorwiegender Menge sich bildende Nitrirungsprodukt des o-ana-γ-Tribromchinolins ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. In kochendem Petroläther löst es sich, wenn allerdings auch immer nur in geringen Mengen, und man gewinnt es, wie schon gesagt, am besten aus dieser Lösung und zwar als eine graue, unter dem Mikroskop als krystallinisch zu erkennende Masse. In Chloroform löst es sich allerdings bedeutend leichter, doch resultirt es aus dieser Lösung stets nur verharzt, und zeigt auch bei andauerndem Kochen mit Aether unverkennbar die Neigung zu verharzen. — Eine Brombestimmung der aus Petroläther gereinigten Verbindung ergab folgendes Resultat:

	Ber. f. $C_9H_3.(NO_2).Br_3N$:	Gefunden:
Br	58,39	58,24 %.

Nach den mit anderen Sulfonsäuren des Chinolins wiederholt gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass das oben beschriebene o-ana-γ-Tribromchinolin auch aus der o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure und ebenso aus der ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure beim Behandeln ihrer

[1]) Dieses direct entstehende Gemisch schmilzt bei 176° (uncorr.).

wässrigen Lösungen mit Brom entsteht. — Während die Versuche betreffs der ersteren Säure noch nicht abgeschlossen sind, haben wir für die zweite, nämlich die ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure mit aller Bestimmtheit die vermuthete Thatsache bestätigen können und damit nicht nur für die Structurformel dieses o-ana-γ-Tribromchinolins, sondern überhaupt für die Berechtigung und die Correctheit aller unserer Ableitungen einen weiteren eleganten Beleg gewonnen.

Die zu diesen Versuchen erforderliche ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure rührte theils noch aus der ersten Untersuchung von Claus[1]) und Würtz her, welche diese Säure zuerst dargestellt haben, zum Theil auch wurde sie uns von Dr. Vis, der ihre Untersuchung neuerdings wieder aufgenommen hat, zur Verfügung gestellt. — Aus den Produkten, welche bei der Reaction von Brom auf die wässrige Lösung der Säure in der gewöhnlichen Weise gebildet werden, lässt sich das oben beschriebene o-ana-γ-Tribromchinolin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften durch die übliche Methode der fractionirten Fällung der salzsauren Lösung leicht isoliren. Allein es ist hervorzuheben, dass auch bei abgeänderten Versuchsbedingungen die Ausbeute an Tribromchinolin — und als solches entsteht nur die o-ana-γ-Verbindung — stets eine unerwartet geringe ist, während auch bei Vermeidung eines Ueberschusses von Brom (über 2 Mol.[2]) regelmässig in überwiegender Menge ein Tetrabromchinolin vom Schmelzp. 198° entsteht. — Evident macht sich nach unseren Beobachtungen bei dieser Reaction, wenn die Einwirkung des Broms einmal eingeleitet ist, die Neigung zu einer weiter gehenden Bromirung bis zur Bildung einer Tetrabromverbindung geltend; und das kann nach den von uns für die Bromirungsvorgänge des Chinolins abgeleiteten Orientirungsregeln nicht überraschen, insofern bei der Ersetzung der Sulfongruppe in der ana-Brom-o-sulfonsäure durch Brom zugleich die p- und die γ-ständigen Wasserstoffatome, als der Substitution durch Brom in hervorragender

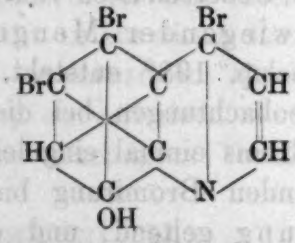
[1]) Dies. Journ. [2] 40, 456.

[2]) Natürlich bleibt dann ein beträchtlicher Theil der Sulfonsäure unverändert, zumal während der Reaction der Verlust von etwas Brom durch Verdampfen nicht zu vermeiden ist.

Weise zugänglich, der Bromirung anheimfallen. Das entstehende Tetrabromchinolin — und man erhält es in vorzüglicher Ausbeute bei dieser Reaction, wenn man 3 Mol. Brom auf 1 Mol. der ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure zur Umsetzung bringt, — lässt sich wohl mit der allergrössten Wahrscheinlichkeit als die o-p-ana-γ-Tetrabromverbindung ansprechen; und diese Constitution wird am einfachsten ihre sichere Bestätigung finden durch den Nachweis, dass diese Verbindung identisch ist einerseits mit dem von Claus und Welter[1]) beim Bromiren des γ-Bromchinolins erhaltenen Tetrabromchinolin und andererseits auch mit demjenigen Tetrabromchinolin, welches aus dem einen Nitroderivat des o-p-γ-Tribromchinolins durch Ersetzung der Nitrogruppe durch Brom erhalten wird. Mit den hierauf bezüglichen Versuchen, welche zugleich erweisen werden, welches der beiden Nitroderivate des o-p-γ-Tribromchinolins die Nitrogruppe in ana-Stellung enthält, sind wir augenblicklich noch beschäftigt. An der Identität des von uns erhaltenen und des von Claus und Welter beschriebenen Tetrabromchinolins ist übrigens, auch abgesehen von dem genau übereinstimmenden Schmelzpunkt, nicht zu zweifeln.

---

o-Oxy-p-ana-γ-Tribromchinolin:



In der Untersuchung über die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure von Claus und Posselt[2]) ist als Produkt der Einwirkung von Phosphorbromid auf diese Säure ein Tribromchinolin vom Schmelzp. 168° angegeben.

Gegenüber dem wiederholt constatirten Verhalten der im Benzolkern hydroxylirten Chinoline, diese Hydroxylgruppen unter der Einwirkung der bezüglichen Halogenphosphor-Verbindungen nicht gegen Halogen austauschen zu lassen,

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 246. [2]) Das. 41, 89.

musste es allerdings von vornherein bedenklich erscheinen, anzunehmen, dass in diesem Fall ein solcher Austausch des Hydroxyls gegen Brom sogar verhältnissmässig leicht, wenigstens leichter, als die Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom erfolgt sein sollte. Allein abgesehen davon, dass man dem gleichzeitigen Vorhandensein einer Sulfongruppe, wie in manchen andern Fällen, so auch hier einen modificirenden Einfluss auf die Reactionsfähigkeit des Hydroxyls gegen Bromphosphor zutrauen konnte, war für mich damals die Thatsache entscheidend, dass die aus der o-Oxychinolinsulfonsäure durch Einwirkung von Bromphosphor bei 130° erhaltene gebromte Säure bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zweifellos in die Hydrochinolin-ana-sulfonsäure übergeführt wird. — Dass bei dieser Reaction erst die Hydroxylgruppe des Oxychinolins entfernt und also direct durch Zinn und Salzsäure reducirt werden sollte oder überhaupt könnte, das musste den damals bekannten Erfahrungen nach allerdings, wenn nicht für unmöglich, so doch jedenfalls für unwahrscheinlicher gehalten werden, als die Umsetzung der o-Oxychinolinsulfonsäure zu dem entsprechenden o-Bromchinolinsulfonbromid durch Bromphosphor bei 130°. — Unter der Voraussetzung also, dass der Bildung der von uns als o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure (s. l. c. S. 38) beschriebenen Säure wirklich der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom zu Grunde läge, musste man nun erwarten, dass ein aus dieser Sulfonsäure durch weitere Einwirkung von Bromphosphor entstehendes Tribromchinolin das zweite Bromatom, das für die Sulfongruppe eingeführt, in ana-Stellung, das dritte Bromatom dagegen, welches zugleich mit der letzteren Reaction für ein Wasserstoffatom eingetreten ist, in der einer Bromirung mit Vorliebe zugänglichen γ-Stellung enthalten, also, wie wir schon damals (S. 39) angedeutet haben, o-ana-γ-Tribromchinolin sein müsste.

So schön mit dieser Schlussfolgerung der von Posselt zu 168° gefundene Schmelzpunkt zu harmoniren scheint, so wenig ist eine gleiche Uebereinstimmung in den übrigen Eigenschaften für die beiden Substanzen zu constatiren; vielmehr hat die eingehendere Untersuchung des nach Posselt's Vorschrift aus der o-Oxychinolinsulfonsäure entstehenden

Tribromproduktes mit aller Bestimmtheit ergeben, dass dasselbe überhaupt nicht ein Tribromchinolin, sondern ein Oxytribromchinolin von der Zusammensetzung:

$$C_9H_3.OH.Br_3.N,$$

ist, dass also auch für die Oxychinolinsulfonsäure die Ersetzung des Oxychinolinhydroxyls durch Brom mittelst der Einwirkung von Bromphosphor nicht gelingt, weder beim Erhitzen auf 130°, noch auf 160°.

Zur Darstellung dieses Oxytribromchinolines, dem wohl mit aller Bestimmtheit die Structur als o-Oxy-p-ana-γ-tribrom-Verbindung zugeschrieben werden muss, braucht man jedoch nicht den weitläufigen Weg, wie er früher angegeben ist, einzuschlagen, sondern man kann in einer Operation die Substitution der Sulfongruppe und der beiden Wasserstoffatome durch Brom, also die Einführung aller drei Bromatome auf einmal, erreichen, wenn man 1 Mol. der scharf getrockneten o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure mit $4^1/_2$ Mol. Phosphorpentabromid in geschlossenen Röhren etwa 6 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt. — Das so erhaltene Produkt[1]) zeigt nach dem Reinigen die von Posselt für sein vermeintliches Tribromchinolin angegebenen Eigenschaften; vor Allem den zunächst constant erscheinenden Schmelzp. 168°, der aber doch durch fortgesetztes Reinigen, namentlich auch unter Benutzung der hervorragenden Sublimationsfähigkeit, schliesslich auf constant 172°—173° gebracht werden kann. — Die Analysen lassen keinen Zweifel an der Zusammensetzung:

$$C_9H_4Br_3ON.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Br	62,82	62,69 %

Das o-Oxytribromchinolin krystallisirt in prachtvollen, glänzenden, farblosen, langen Nadeln, die sich nur in concentrirten Säuren auflösen. Es scheint kaum mehr basische Eigenschaften zu haben, wenigstens lässt sich ein Platindoppelsalz nicht herstellen, geschweige denn einfache Salze; auch ein Jodmethylat entsteht nicht. Dagegen zeigt es in ausgesprochenster Weise den Charakter als Phenol und bildet nicht nur mit den fixen Alkalien und den meisten schweren

[1]) Genaueres wird Hr. Heermann an anderm Orte mittheilen. C.

Metallen Salze, sondern löst sich auch ziemlich leicht in wässrigem Ammoniak; aus der letzteren Lösung wird es durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Schon nach kurzem Kochen mit alkoholischer Alkalilösung kann in dieser Brom nachgewiesen werden; und ebenso scheint beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure leicht tiefer gehende Zersetzung zu erfolgen. Kaliumpermanganat oxydirt es leicht unter Bildung von Bromkalium, doch konnten die organischen Produkte dieser Oxydation noch nicht festgestellt werden. — Alle diese Reactionen bleiben der eingehenderen Untersuchung vorbehalten.

Nach den im Vorstehenden gemachten Beobachtungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die aus der Einwirkung von Bromphosphor auf die o-Oxychinolinsulfonsäure bei niedrigerer Temperatur hervorgehende gebromte Sulfonsäure nicht die o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure, sondern

o-Oxybromchinolin-ana-sulfonsäure:

$$C_9H_4(OH).Br.N.SO_3H$$

ist. Es stimmen damit übrigens auch die von Claus und Posselt[1]) gefundenen analytischen Resultate überein, die für die vermeintliche Bromchinolinsulfonsäure hervorheben, dass sie nach den Analysen 1 Mol. H_2O enthalte.

	Für $C_9H_4.OH.BrN.SO_3H$ berechnet:	Gefunden:
Br	26,30	25,78 %
S	10,50	10,91 „

	Für $(C_9H_4.OH.BrN.SO_3)_2.Ca$ berechn.:	Gefunden:
Ca	6,2	6,34 %.

Bei der Analyse des Sulfonsäurebromids sind von Claus und Posselt allerdings 45,35% Br gefunden, während die Formel des Oxybromchinolinsulfonbromids:

$$C_9H_4.OH.Br.N.SO_2Br,$$

nur 43,6% Br verlangt. — Allein dieses Zuviel an Br von 1,6% findet sehr einfach darin seine Erklärung, dass nach unseren Beobachtungen auch schon bei der Einwirkung von Bromphosphor bei 130° immer ein Theil der Oxychinolinsulfonsäure entsulfonirt wird, und dass infolge dessen das erhaltene

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 38.

Oxybromchinolinsulfonbromid stets geringe Mengen von Dibrom-, ja selbst Tribrom-Oxychinolin enthält, die natürlich durch das Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol nicht entfernt werden können und ein Plus an Brom ergeben müssen.

Uebrigens werden die Untersuchungen über diese Oxybromchinolinsulfonsäure, welche der o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure in allen äussern Eigenschaften, soweit dieselben bis jetzt bekannt sind, zum Verwechseln ähnlich ist, besonders nach zwei Richtungen hin fortgesetzt: einmal nämlich mit der Absicht, die von ihr zu erwartenden basischen Salze zu studiren, die jedenfalls ein unterscheidendes Merkmal gegenüber den nicht hydroxylirten Bromsulfonsäuren bieten werden; zweitens aber, um die Stellung des eingetretenen Bromatomes festzustellen, da es nach den Untersuchungen, die ich neuerdings gemeinschaftlich mit Hrn. Herzmann über die Bromirung der Chinolin-o-sulfonsäure ausgeführt habe, von besonderem Interesse ist, zu entscheiden, ob in diesem Fall der Bromirung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure das erste Bromatom in die γ-Stellung und nicht etwa, wie dort, in die p-Stellung getreten ist.

Endlich handelt es sich nach den mitgetheilten Erfahrungen noch darum, zu erklären, wie aus der o-Oxybromchinolinsulfonsäure die Hydrochinolin-ana-sulfonsäure erhalten werden konnte; also eventuell festzustellen, dass in der That die Einwirkung von Zinn und Salzsäure im Widerspruch mit allen über die Wirkungsart dieses Reagenzes vorliegenden Beobachtungen in diesem Falle doch die Reduction der Hydroxylgruppe zu Wasserstoff veranlasst hat.

Um zunächst zu constatiren, ob, resp. in wie weit das Vorhandensein des Bromatomes und seine Substitution durch Wasserstoff bei dem auffallenden Vorgang eine Rolle spielt, haben wir neben der bromirten Säure gleichzeitig und unter sonst ganz gleichen Umständen auch die nicht bromirte o-Oxychinolinsulfonsäure der Reaction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Der Erfolg war in beiden Versuchen[1]) absolut der gleiche.

---

[1]) Die genauere Beschreibung bleibt der Dissertation des Hrn. Heermann vorbehalten.

Als Hauptprodukt wurde ausser einer in körnigen Formen sich ausscheidenden Verbindung — die wohl als Hydrodichinolyl-disulfonsäure anzusprechen sein dürfte — eine Sulfonsäure erhalten, die schon ohne weitere Reinigung sich in allen ihren Eigenschaften als die von Lellmann zuerst dargestellte, wiederholt im hiesigen Laboratorium erhaltene und untersuchte Hydrochinolin-ana-sulfonsäure charakterisirt. In Wasser mässig löslich, krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser in gut ausgebildeten Krystallen, deren Schmelzpunkt zu 315° (uncorr.) bestimmt wurde. Die Analysen lassen an ihrer Zusammensetzung keinen Zweifel.

	Ber. f. $C_9H_{10}N.SO_3H + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,79	7,62 %.

Für die wasserfreie Säure: $C_9H_{10}N.SO_3H$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,70	51,08 %
H	5,11	5,04 „
S	15,02	14,95 „.

Eine Hydro-oxychinolin-sulfonsäure: $C_9H_9(OH)N.SO_3H$ würde erfordern:

C	47,16 %
H	4,8 „
S	13,97 „.

Schliesslich haben wir noch das Kaliumsalz dieser Hydrosulfonsäure dargestellt und zwar in der Art, dass es aus einer einen grossen Ueberschuss von freiem Kalihydrat enthaltenden Lösung auskrystallisirte. Das erhaltene Salz entsprach jedoch der Formel:

$$C_9H_{10}N.SO_3K.$$

	Berechnet:	Gefunden:
K	15,54	15,36 %.

Mit diesem Versuch ist wohl sicher die Möglichkeit, dass vielleicht doch eine Hydro-oxychinolinsulfonsäure, die ja in ihren physikalischen Eigenschaften der Hydrochinolin-ana-sulfonsäure sehr ähnlich sein könnte, vorliegen möchte, ausgeschlossen; denn eine solche Säure müsste zweifellos ein basisches Salz von der Formel: $C_9H_9N.OK.SO_3K$, bilden und diese Zusammensetzung würde einen Gehalt erfordern von:

25,57 % K.

Die in der Mittheilung von Claus und Posselt (a. a. O. S. 39) angeführten Chlorderivate, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure erhalten werden, sind den vorstehenden Ausführungen entsprechend in ihrer Zusammensetzung zu ändern und als Oxyverbindungen zu bezeichnen.

Die Definition der von dem o-Oxychinolin derivirenden Sulfonsäure als einer ana-Sulfonsäure wird durch diese Berichtigung in keiner Weise beeinflusst, da sie aus der bei der Hydrirung entstehenden Hydrochinolin-ana-sulfonsäure gefolgert wird. — Uebrigens setzt Hr. Giwartowsky die Untersuchung der durch Chlorphosphor entstehenden Derivate, sowohl der Monosulfonsäure, wie der Disulfonsäure des o-Oxychinolins — zur Ableitung der Constitution der letzteren Säure — fort; während Hr. Taunay mit der analogen Untersuchung der Sulfonsäure des p-Oxychinolins, Hr. Baethke mit dem Studium der Sulfonsäuren des α-Oxychinolins beschäftigt ist.

Freiburg i. B., Juli 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

II. Ueber Nitro- und Chlor-Derivate des β-Methyl-δ-Oxychinazolins;

von

L. H. Dehoff.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen diente das von Weddige[1]) zuerst dargestellte Anhydro-acetyl-o-amidobenzamid, über dessen Gewinnung Folgendes zu bemerken ist.

A. Weddige stellte zu seinen Versuchen das o-Amidobenzamid aus Isatosäure mit Hülfe von wässrigem Ammoniak dar, und gelangte dann durch Einführen des Radicales der

[1] Dies. Journ. [2] 36, 141.

Essigsäure und Abspalten von Wasser zu der Anhydroverbindung. Bei der leichten Beschaffung der o-Nitrobenzoësäure lag der Versuch nahe, dieselbe in Amidobenzoësäure umzuwandeln und aus dieser mittelst einer von Pictet[1]) aufgefundenen Reaction, nämlich Ueberführung in die Acetylamidosäure unter Abspaltung von Wasser aus dem Ammoniumsalze derselben, das Anhydrid darzustellen. Das folgende Schema soll diese Reaction veranschaulichen.

1. $$2\ \text{Mol.}\ C_6H_4\begin{cases}COOHNH_3\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O = 2\ \text{Mol.}\ C_6H_4\begin{cases}COONH_4\\NHCOCH_3\end{cases} + H_2O.$$

2. $$C_6H_4\begin{cases}COONH_4\\NHCOCH_3\end{cases} - 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,NH\\|\\N{=}CCH_3\end{cases} + 2H_2O.$$

Leider verlief die Reaction nicht glatt, indem schon bei Einführung der Acetylgruppe, besonders aber beim Abspalten von Wasser durch Erhitzen beträchtliche Mengen schmieriger Nebenprodukte entstanden, welche die Ausbeute bedeutend herabdrückten. Ferner war auch die Ausbeute an Anthranilsäure, welche durch Reduction der o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure gewonnen wurde, Schwankungen unterworfen, so dass diese Darstellungsmethode als unrentabel verlassen und wieder zur früheren zurückgegriffen wurde. Das dazu nöthige Isatin wurde durch Oxydation von Indigblau mit Salpetersäure dargestellt.

1. Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid.

Trägt man das Anhydrid in kalte, rothe rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 ein, so löst es sich klar, ohne merkliche Gasentwicklung. Man erhitzt nun zum Sieden, und erhält darin, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe beendigt ist. Die jetzt fast farblose Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade concentrirt und nach völligem Abkühlen in kaltes Wasser

[1]) Privatmittheilung an A. Weddige.

gegossen. Bei genügender Concentration erfolgt fast momentan die Abscheidung des Reactionsproduktes in feinen, gelblichen, verfilzten Nadeln. Den nicht unbeträchtlichen Rest des Körpers erhält man durch vorsichtiges Einengen der wässrigen salpetersauren Lösung auf dem Wasserbade. Aus der eingedampften Lösung scheidet sich das Produkt wieder in kleinen Nadeln ab. Man kann auch die saure Lösung mit Aether extrahiren, obwohl diese Methode weniger empfehlenswerth ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben kleine, gelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, blieb aber, selbst nach dem Kochen mit Blutkohle, gelb gefärbt.

Trägt man das Anhydrid statt in kalte, in heisse Salpetersäure ein, so erhält man bei sonst gleicher Behandlung dasselbe Produkt.

Die Substanz wurde bei 105° getrocknet und zur Analyse verwandt. Sowohl die Nitro- wie die später zu besprechenden Chlorprodukte zeichnen sich durch eine ungemein schwere Verbrennbarkeit aus, so dass nur sorgfältigste Mischung der Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd und Verbrennen im Bajonettrohr zu annehmbaren Analysenresultaten führte.

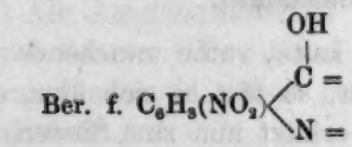
Die Analyse ergab folgende Werthe:

1. 0,3144 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6122 Grm. CO_2 = 0,1669 Grm. C = 53,08 % C; und 0,1094 Grm. H_2O = 0,0121 Grm. H = 3,86 % H.

2. 0,1931 Grm. Substanz gaben bei 741 Mm. B. und 13° 35 Ccm. Stickstoff = 0,04031 Grm. N = 20,87 % N.

3. 0,1644 Grm. Substanz lieferten bei 748 Mm. Druck und 12° 29,4 Ccm. N = 0,03435 Grm. N = 20,89 % Stickstoff.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $C_9H_7N_3O_3$.



	Ber. f. $C_6H_3(NO_2)$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	52,68 %	53,08	—	—
H_7	7	3,42 „	3,86	—	—
N_3	42	20,48 „	—	20,87	20,89
O_3	48	23,41 „	—	—	—
	205	99,99 %			

Eigenschaften des Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids.

Das Nitroanhydrid ist löslich in wässrigem Alkohol und fällt aus dieser Lösung als gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Auch von viel siedendem Wasser wird dasselbe aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches einen Stich ins Gelbe besitzt. Fast unlöslich ist es in wasserfreiem Aether. Von Benzol wird es gar nicht aufgenommen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktapparat tritt gegen 230° eine schwache Bräunung ein, anderweitige Veränderung ist bis 280° nicht bemerkt worden. Auf dem Platinblech schmilzt es und verpufft dann schwach unter Feuererscheinung. — Die Ausbeute an Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamid ist fast quantitativ.

Salze des Nitroanhydrides.

Das gepulverte Nitroanhydrid löst sich leicht in kalter, wässriger Natronlauge, sowie in Ammoniak, jedesmal mit gelber Farbe.

Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks hinterbleibt das Ammoniumsalz der Nitroverbindung als eine blättrige, gelbbraune Masse, die selbst in viel siedend heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Wird die heisse klare Lösung mit Silbernitrat versetzt, so erfolgt die Abscheidung eines weissen Niederschlages, der sich bald und leicht in mikroskopischen Nadeln zu Boden setzt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und analysirt.

0,1694 Grm. Substanz lieferten beim Glühen in zuerst bedektem, dann offenem Tiegel 0,058 Grm. metallisches Silber = 34,29 % Ag.

Das Silbersalz $C_9H_6N_3O_3Ag$ erfordert 34,61 % Ag.

Mit Lösungen von Salzen anderer Schwermetalle, wie Zinnchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat, konnten in der Lösung des Ammonsalzes keine Niederschläge erhalten werden.

Bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Nitroanhydrid vollkommen aufgenommen. Beim Erkalten

scheiden sich aus der salzsauren Lösung kleine, prachtvoll silberglänzende Blättchen ab. Dieselben sind chlorfrei und haben keinen Schmelzpunkt. Auch zeigen sie sonst alle charakteristischen Eigenschaften des Nitroanhydrides. Es ist also kein Zweifel, dass dasselbe sich aus salzsaurer Lösung unverändert abscheidet. Der acidificirende Einfluss der eingetretenen Nitrogruppe bewirkt demnach, dass das Nitroanhydrid, im Gegensatz zum Anhydroacetyl-o-amidobenzamid, nur mit Basen Salze bildet.

Aether des Nitroanhydrides.

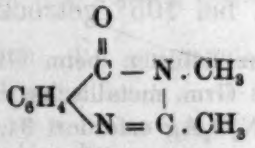
Die ursprüngliche Substanz wurde mit der äquivalenten Menge Aetzkali, etwas mehr als der berechneten Quantität Jodmethyl und absolutem Alkohol 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirte Lösung wurde eingedunstet, durch Digeriren mit kaltem Wasser vollkommen vom Kaliumjodid befreit und durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so einen in kleinen, spitzen, fast weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der genau bei 165° schmilzt. Derselbe löst sich auch in verdünntem Alkohol. Durch längeres Kochen mit Wasser wird er zersetzt.

Stickstoffbestimmung:

0,1534 Grm. Substanz ergaben bei 771 Mm. B. und 8° 24,0 Ccm. N = 0,0294 Grm. N = 19,17 % N.

Der Methyläther $C_{10}H_9N_3O_3$ erfordert 19,18 % N.

Trägt man den von Weddige beschriebenen Methyläther des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids



in kalte, rothe rauchende Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) ein, und behandelt die Lösung genau wie bei Darstellung des Nitroanhydrids angegeben, so scheidet sich durch Eingiessen in kaltes Wasser das Produkt in feinen, gelblich-weissen Nadeln ab. Zur Reinigung krystallisirt man das Derivat aus Wasser oder wässrigem Alkohol um. Es wird so in kleinen, weissen

Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt mit dem aus dem Kaliumsalze des Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids und Jodmethyl gewonnenen Methyläther übereinstimmt.

Stickstoffbestimmung.

0,114 Grm. Substanz ergaben bei 772 Mm. B. und 11° 18,4 Ccm. Stickstoff = 0,02229 Grm. N = 19,55 % N.

Der Nitromethyläther $C_6H_3(NO_2)\begin{cases} C(=O)-NCH_3 \\ N=CCH_3 \end{cases}$ erfordert 19,18 % N.

Der Aether ist ein β-γ-Dimethyl-δ-ketochinazolin. Die beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Methyläther sind identisch.

Ein Versuch, das Nitroanhydrid mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu reduciren, schlug fehl, und konnte die Amidirung wegen Mangels an Material noch nicht wiederholt werden.

Um die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern festzustellen, wurde versucht, aus m-Nitroisatosäure sowohl, als auch aus p-Nitrosalicylsäure ein Nitroanhydrid zu gewinnen. Beide Versuche verliefen negativ. Es gelang bis jetzt noch nicht, ein p-Nitroanthranilamid aus obiger Säure zu gewinnen. Zur Darstellung solcher Körper werden jedoch augenblicklich im hiesigen Laboratorium Untersuchungen angestellt und wird in nächster Zeit hierüber berichtet werden.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid.

Alle Versuche, ein einfach gechlortes Substitutionsprodukt des β-Methyl-δ-oxychinazolins, welches wahrscheinlich leicht zu dem β-Methylchinazolin zu reduciren gewesen wäre, darzustellen, haben keinen Erfolg gehabt. Es bilden sich beim Zusammenbringen von einem Molekül Phosphorpentachlorid und einem Molekül Anhydrid bei Wasserbadtemperatur, neben dem Hydrochlorate des Anhydrides, nur Spuren eines weiter unten beschriebenen Körpers, der als ein Tetrachlorderivat erkannt wurde. Die Identität beider Körper wurde sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch analytisch festgestellt.

Zwei Moleküle Phosphorpentachlorid, bei höherer Temperatur und höherem Druck angewandt, liefern ein wohl charakterisirtes Reactionsprodukt.

Ein rationelles Verfahren zur Darstellung dieses Derivates ist das folgende.

Darstellung des Tetrachlorderivates.

8 Grm. Anhydrid werden in einer Reibschale mit 25 Grm. (2 Mol.) Phosphorpentachlorid innig verrührt, das Gemisch in Röhren gefüllt, und als Lösungsmittel 10 Grm. Phosphortrichlorid hinzugefügt. Die an den Wänden gut gereinigten Einschmelzröhren werden vor der Gebläselampe zugeschmolzen und in der Paraffinkanone 12 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt hatte sich braunroth gefärbt. Beim Oeffnen entweicht unter bedeutendem Druck Salzsäuregas. Bringt man nun das Reactionsprodukt in einen gut ausgetrockneten Kolben, und befreit durch Destillation im Oelbad von überschüssigem Phosphortri- und pentachlorid, sowie von gebildetem Phosphoroxychlorid, so hinterbleibt nach dem Erkalten im Kolben ein grauer, krystallinischer Rückstand. Derselbe wird einige Zeit in der Wärme mit verdünnter wässriger Natronlauge behandelt, um ihm alles nicht in Reaction getretene Anhydrid zu entziehen. Durch Filtration erhält man den rohen neuen Körper als ein körniges, grau bis braun gefärbtes Pulver, welches sich sandig anfühlt, und dem ein unangenehmer, an Mäuseexcremente erinnernder Geruch anhaftet.

Das zwischen Fliesspapier abgepresste Produkt wird in wässrigem Weingeist gelöst, und einige Stunden mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht. Aus der von der Thierkohle abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten prachtvoll ausgebildete, glänzend weisse, feine Nädelchen vom Schmelp. 124°—125° ab. Der Körper ist chlorhaltig. Die Ausbeute aus einem Rohr obiger Füllung beträgt 6—7 Grm. Rohprodukt = 53% der theoretischen Menge. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen und ergab folgende Werthe:

1. 0,5102 Grm. Substanz gaben 1,0336 Grm. AgCl = 0,2557 Grm. Chlor = 50,11% Chlor.

2. 0,3396 Grm. Substanz lieferten 30,0 Ccm. N bei 19° u. 748 Mm. B. = 0,03393 Grm. Stickstoff = 9,99 % N.

3. 0,4328 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,613 Grm. CO_2 = 0,1671 Grm. C = 38,63 % C; und 0,0648 Grm. H_2O = 0,0072 Grm. H = 1,6 % H.

Diese Zahlen erfordern die empirische Formel $C_9H_4Cl_4N_2$

		Berechnet:	Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	38,29 %	—	—	38,63
H_4	4	1,42 „	—	—	1,6
Cl_4	142	50,28 „	50,11	—	—
N_2	28	9,92 „	—	9,99	—
	282				

Das Tetrachlorderivat ist leicht löslich in wässrigem Weingeist, aus welchem es in weissen Nadeln vom Schmelzp. 124° bis 125° ausfällt. Leicht aufgenommen wird es ferner von absolutem Aether. Benzol löst schon in der Kälte und hinterlässt nach dem Verdunsten weisse, zu Federn vereinigte Nadeln. Unlöslich ist die Tetrachlorverbindung in kaltem, wie in heissem Wasser.

Wie oben erwähnt, wurde dem rohen Tetrachlorderivat das nicht angegriffene Anhydroacetyl-o-amidobenzamid durch Digeriren mit warmer, wässriger Natronlauge entzogen. Aus dieser alkalischen Lösung wird das Anhydrid durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction und darauf folgender Uebersättigung mit Ammoniak wiedergewonnen. Es scheidet sich in spitzen, wohl ausgebildeten, zu Rosetten vereinigten Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 232°—233° zeigen.

Derivate des Tetrachlorproduktes.

Bei der Darstellung von Derivaten des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids hat sich gezeigt, dass ein Chloratom eine andere Rolle spielt, als die drei übrigen, und leicht gegen andere einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann. Einige Abkömmlinge dieser Art sollen hier beschrieben werden.

a) Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Tetrachlorderivat.

Dampft man das vierfach gechlorte Produkt mit der berechneten Menge chemisch reinen Aetzkalis in absolut alko-

holischer Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne, so hinterbleibt ein amorpher, braunschwarzer Rückstand. Derselbe wird mit lauem Wasser aufgenommen und von Ungelöstem abfiltrirt. Giesst man diese wässrige Lösung in verdünnte Schwefelsäure, so erfolgt die Abscheidung eines voluminösen, gelbbraunen Niederschlages, der aus Weingeist sich in gelblichen Prismen abscheidet, welche in reinem Zustande den Schmelzp. 206°—207° zeigen.

Nach dem Trocknen bei 105° wurde der Körper der Analyse unterworfen.

1. 0,2903 Grm. Substanz gaben bei 17° und 763 Mm. B. 27,4 Ccm. Stickstoff = 0,03192 Grm. N = 10,99% N.

2. 0,2476 Grm. Substanz lieferten bei 16° und 743 Mm. B. 23,0 Ccm. N = 0,0264 Grm. N = 10,58%.

3. 0,3962 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5984 Grm. CO_2 = 0,1632 Grm. C = 41,19% C; und 0,0822 Grm. H_2O = 0,0091 Grm. H = 2,3%.

4. 0,428 Grm. gaben 0,6903 Grm. AgCl = 0,1707 Grm. Cl = 39,89% Cl.

Aus diesen Werthen wird die empirische Formel

$$C_9H_5Cl_3N_2O$$

abgeleitet; es ist also ein Tetrachlorderivat, in welchem ein Atom Chlor durch Hydroxyl ersetzt ist.

		Berechnet auf $C_9H_4Cl_3N_2OH$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_9	108	40,98%	—	—	41,19	—
H_5	5	1,89 „	—	—	2,3	—
Cl_3	106,5	40,41 „	—	—	—	39,89
N_2	28	10,62 „	10,99	10,58	—	—
O	16	6,07 „	—	—	—	—
	263,5	99,99%				

Bei der Darstellung der Oxyverbindung blieb, wie oben erwähnt, nach dem Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit lauem Wasser ein Theil ungelöst. Dieser Körper ist pulvrig, von grauem bis graubraunem Aussehen; er schmilzt schon auf dem Wasserbade. Wird derselbe in verdünnter alkoholischer Lösung mit Thierkohle erwärmt, so krystallisirt er aus der erkalteten Lösung in zarten, glänzendweissen Nadeln, die constant bei 75°—76° schmelzen.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, wurde das Produkt zur Analyse verwandt.

1. 0,5285 Grm. Substanz gaben 0,7758 Grm. AgCl = 0,19185 Grm. Cl = 36,48 % Cl.

2. 0,4778 Grm. Substanz lieferten 0,7987 Grm. CO_2 = 0,2178 Grm. C = 45,58 % C; und 0,1413 Grm. H_2O = 0,0157 Grm. H = 3,28 % H.

3. 0,3501 Grm. Substanz gaben 0,5833 Grm. CO_2 = 0,159 Grm. C = 45,41 % C; und 0,1028 Grm. H_2O = 0,0114 Grm. H = 3,25 % H.

4. 0,362 Grm. Substanz gaben bei 758 Mm. Druck und 17° 31,5 Ccm. Stickstoff = 0,03646 Grm. N = 10,07 % N.

Diese Bestimmungen führen auf die empirische Formel $C_{11}H_9N_2Cl_3O$. Der Körper ist also der Aethyläther der Oxyverbindung:

	Berechnet für $C_9H_4Cl_3N_2 . C_2H_5O$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{11}	132	45,28 %	—	45,58	45,41	—
H_9	9	3,09 „	—	3,28	3,25	—
N_2	28	9,6 „	—	—	—	10,07
Cl_3	106,5	36,53 „	36,48	—	—	—
O	16	5,48 „	—	—	—	—
	291,5	99,99 %				

Bei weiterem Behandeln mit alkoholischem Kali geht der Aether $C_9H_4Cl_3N_2 . OC_2H_5$ in die Oxyverbindung

$$C_9H_4Cl_3N_2 . OH$$

vom Schmelzp. 206°—207° über.

b) Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Erhitzt man das Tetrachlorprodukt mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) alkoholischen, kalt gesättigten Ammoniaks im Rohr 2—3 Stunden lang auf 150°—160°, so erhält man das Reactionsprodukt, nach dem Befreien von gebildetem Salmiak durch Digeriren mit Wasser, als ein braunes Pulver. Dasselbe wird durch Lösen in Weingeist und längeres Kochen mit Thierkohle gereinigt, und fällt auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung in kleinen, zu einem feinen Gewebe vereinigten Nädelchen, oft aber auch als weisses Krystallpulver aus. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure im Vacuum bilden sich wohl charakterisirte spitze Nadeln. Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers liegt bei 183°—184°, nachdem bei 178° eine Bräunung eingetreten ist. Eine solche wurde ebenfalls bei längerem Erhitzen im Thermostaten auf 105° beobachtet.

Wie die Analyse ergiebt, ist der Körper ein Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid, in welchem ein Atom Chlor durch das einwerthige Amid (NH_2) ersetzt ist.

1. 0,3034 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4586 Grm. CO_2 = 0,125 Grm. C = 41,22% C; und 0,0758 Grm. H_2O = 0,0084 Grm. H = 2,77% H.

2. 0,2194 Grm. Substanz gaben 0,3331 Grm. CO_2 = 0,0908 Grm. C = 41,39% C; und 0,048 Grm. H_2O = 0,0053 Grm. H = 2,41% H.

3. 0,0958 Grm. lieferten bei 14° und 741 Mm. B. 13,7 Ccm. N = 0,01582 Grm. N = 16,38% N.

	Berechnet für $C_9H_4N_2Cl_3 . NH_2$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	41,14%	41,22	41,39	—
H_6	6	2,28 „	2,77	2,41	—
N_3	42	16,00 „	—	—	16,38
Cl_3	106,5	40,57 „	—	—	—
	262,5	99,99%			

Eigenschaften und Salze des Amids.

Das Amid ist sehr leicht löslich in kaltem verdünntem Alkohol, ebenso leicht in Benzol; unlöslich ist es dagegen in Aether und Ligroïn, sowie in Wasser. Von concentrirter Salzsäure wird das Amid in der Wärme aufgenommen. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einengen kleine,gelbe Nadeln ab, die behufs Reinigung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, und über Aetzkalk von mechanisch anhaftender Salzsäure befreit wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0776 Grm. Substanz gaben 0,1476 Grm. AgCl = 0,0365 Grm. Cl = 47,16% Cl. Das salzsaure Salz $C_9H_6N_3Cl_3 . HCl$ erfordert 47,49% Cl.

Das Hydrochlorat zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei ca. 200°.

c) Einwirkung von Methylamin.

Analog dem vorhergehenden Derivate wurde das Tetrachlorprodukt mit Methylamin (in 33procent. alkoholischer Lösung) 2 Stunden auf 110° erhitzt, nach dem Eindampfen mit Wasser zur Entfernung des gebildeten salzsauren Methylamins digerirt, und das Rohprodukt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich das Produkt in weissen, mikroskopischen Nadeln ab; das wasserfreie Produkt beginnt im

Schmelzröhrchen bei 149° zu erweichen und ist bei 155° geschmolzen. Das Methylaminderivat krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,3568 Grm. Substanz verloren im Trockenschranke bei 105° 0,0218 Grm. H_2O = 6,10%.

Berechnet für $C_{10}H_8N_3Cl_3 + H_2O$: 6,11% H_2O.

Stickstoffbestimmung der bei 105° getrockneten Substanz:

0,317 Grm. ergaben bei 13° und 739 Mm. Druck 42,1 Ccm. Stickstoff = 0,04836 Grm. N = 15,25% N.

$C_9H_4N_2Cl_3 . CH_3NH$ erfordert 15,18% N.

d) Einwirkung von Anilin.

Das Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid wurde mit einem geringen Ueberschusse chemisch reinen Anilins in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Eindunsten des röthlich-violetten Rohrinhaltes hinterbleibt eine zähe, schwarze Schmiere, die durch kaltes Wasser allmählich krystallinisch erstarrt, wobei die Farbe in stahlblau übergeht. Zur völligen Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins wurde mit heissem Wasser kurz aufgekocht. Nach dem Lösen des Produktes in wässrigem Alkohol wurde dasselbe $1^1/_2$ Tag am Steigerohr mit Thierkohle erwärmt. Aus der noch immer röthlich-violetten Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen weisse, prachtvoll ausgebildete, derbe, rhombische Tafeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallalkohol.

Alkoholbestimmung:

0,6842 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen im Thermostaten auf 80°—90° 0,0822 Grm. C_2H_5OH = 12,01%.

Berechnet für $C_9H_4N_2Cl_3 . C_6H_5NH + C_2H_5OH$ = 11,93%.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers liegt bei 151°—153°.

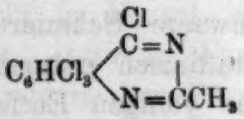
Stickstoffbestimmung:

0,1956 Grm. Substanz gaben bei 13° und 763 Mm. B. 21,2 Ccm. Stickstoff = 0,02515 Grm. N = 12,85%.

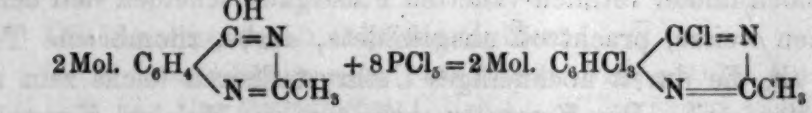
$C_{15}H_{10}N_3Cl_3$ erfordert 12,4% N.

Ueber die Constitution des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids und seiner Derivate.

Sämmtliche oben beschriebene Abkömmlinge des Tetrachlorderivates sind, wie die empirische Zusammensetzung zeigt, durch Substitution eines Atomes Chlor durch einwerthige Radicale entstanden. Es muss also in dem Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid ein Atom Chlor, da es leichter austauschbar ist, eine andere Stellung einnehmen als die anderen drei. Da nun in einem gechlorten Benzolkerne, wie bekannt, die Chloratome so fest gebunden sind, dass sie nicht direct durch Amid, Hydroxyl etc. ersetzt werden können, so muss angenommen werden, dass in obigem Produkte ein Atom Chlor, und zwar das so leicht substituirbare, in dem stickstoffhaltigen Kern sich befindet. Man kann daher dem Tetrachlorderivate die Constitutionsformel:

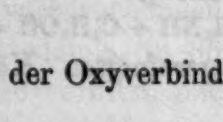
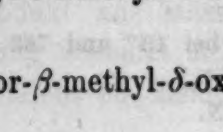


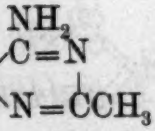
zulegen. Dasselbe ist ein Trichlor-β-methyl-δ-chlorchinazolin. Die Entstehung dieses Körpers kann nach folgender Gleichung erfolgt sein:

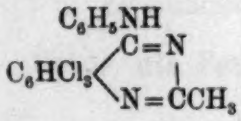
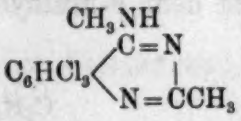


$$+ 8HCl + 2POCl_3 + 6PCl_3.$$

Dem entsprechend haben die oben beschriebenen Derivate des Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamids die untenstehenden Constitutionsformeln und rationellen Bezeichnungen:

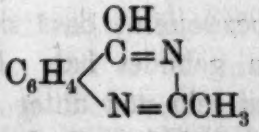
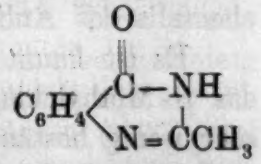
Der Aether der Oxyverbindung  ist ein Trichlor-β-methyl-δ-äthoxychinazolin. Mit wässrigem Kali geht er in das Trichlor-β-methyl-δ-oxychinazolin 

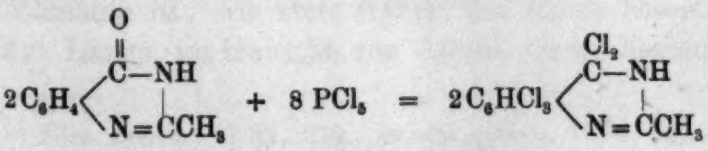
über. Analog ist das Amid  Trichlor-β-methyl-δ-amidochinazolin zu nennen; während dem Anilin- und Methylaminderivate folgende Formeln zugelegt werden müssen:

 und 

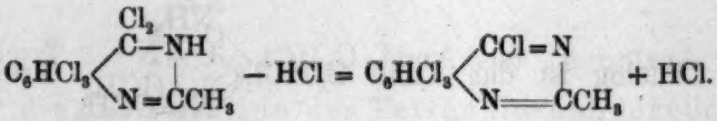
Diese beiden Derivate können als Trichlor-β-methyl-δ-anilidochinazolin und Trichlor-β-methyl-δ-methylamidochinazolin bezeichnet werden.

Um die Stellung der drei übrigen im Benzolkern befindlichen Chloratome festzustellen, sollte versucht werden, von dem Trichlor-β-methyl-δ-oxychinazolin ausgehend allmählig zu einem einfachen dreimal gechlorten Benzolderivate zu gelangen. Leider verunglückte die Darstellung einer grösseren hierzu nöthigen Menge von Oxyverbindung, so dass diese Untersuchung bis jetzt wegen Mangels an Material ausfallen musste. Ich behalte mir jedoch ein späteres Studium dieser Verhältnisse vor.

Die noch offene Frage, ob das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid eine Oxy- oder Pseudooxy-(Keto-)verbindung ist, ob ihm also die Formel  oder  zukommt, ist auch durch diese Arbeit noch nicht beantwortet, da das Sauerstoffatom in der stickstoffhaltigen Seitenkette eventuell zuerst durch 2 Atome Chlor substituirt werden kann, von denen sich sofort eines mit dem Imidwasserstoffatom, unter Eintritt doppelter Bindung, als Chlorwasserstoffsäure abspaltet. Folgende Gleichung soll diesen in zwei Phasen verlaufenden Process veranschaulichen.

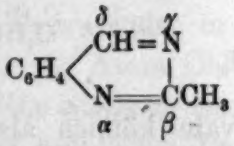
1. 

$$+ 2POCl_3 + 6PCl_5$$

2. 

Reduction des Trichlor-β-methyl-δ-chlorchinazolins.

Um zu dem β-Methylchinazolin



zu gelangen, unterwarf ich das Tetrachlorderivat der Reduction. Für das geeigneteste Reductionsmittel konnte nach analogen Versuchen Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung gelten. Das Tetrachlorderivat unterlag dieser Einwirkung im Einschmelzrohr bei 200°—210°. Der Inhalt der Röhren wurde nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Jods mit Wasserdämpfen destillirt. Die Zersetzung des zurückbleibenden jodwasserstoffsauren Salzes erfolgte durch Ammoniak. Das Produkt zeigte in reinem Zustande den Schmelzp. 232°—233°, war also Anhydroacetyl-o-amidobenzamid (β-Methyl-δ-oxychinazolin).

Der bei 75°—76° schmelzende Aethyläther der Oxyverbindung, genau wie das Tetrachlorderivat behandelt, lieferte ebenfalls das Anhydrid.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass sich bei der Reduction das β-Methylchinazolin gebildet hat. Dasselbe scheint aber sehr wenig beständig zu sein und unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in die Anhydroverbindung, das β-Methyl-δ-oxychinazolin, überzugehen.

Leipzig, Juni 1890.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Zweiundzwanzigste Abhandlung.

Ueber die Fette und einige Fettsäuren;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

1. Verbrennungswärme der Thierfette.

In Abhandl. I[1]) haben wir gezeigt, dass die verschiedenen Thierfette, wie es auf Grundlage ihrer gleichmässigen chemischen Zusammensetzung[2]) nicht anders zu erwarten war, gleichen Wärmewerth besitzen. Unsere damaligen Untersuchungen waren durch Verbrennen mit Kaliumchlorat ausgeführt. Da die Richtigkeit der nach dieser Methode gewonnenen Resultate angezweifelt ist, und da diese Methode auch heute noch von Berthelot als ganz unbrauchbar hingestellt wird, so haben wir die früher gewonnenen Zahlen, und zwar nicht allein die der Fette, sondern auch die der Kohlehydrate und vieler anderer Verbindungen, einer Controlle durch Verbrennung dieser Körper in der Bombe, in auf 24 Atm. verdichtetem Sauerstoff, unterzogen. Indem wir hier zunächst die auf die thierischen Fette, einige Fettsäuren und Glycerin bezüglichen Ergebnisse bringen, behalten wir uns vor, die übrigen Zahlen in weiteren Abhandlungen folgen zu lassen.

Die untersuchten Fette wurden dem Thierkörper unmittelbar nach dem Schlachten entnommen, und am selben Tage weiter verarbeitet. Das Fettgewebe wurde zerschnitten, im Wasserbade bis zum Ausschmelzen des Fettes erwärmt, das Fett im Heisswassertrichter durch Papier filtrirt und getrocknet. Zur Zündung ist, wie stets früher, ein feiner Eisendraht von 50 Mm. Länge, im Gewicht von 0,0057 Grm., dessen Wärme-

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 273. Landw. Jahrb. 1884, 557.
[2]) E. Schulze u. Reinecke, Ann. Chem. 142, 191.

werth 9,1 cal. beträgt, verwandt. Da hierdurch nicht immer eine Entzündung des Fettes zu erreichen war, so wurde häufig ein gewogener Naphtalinkrystall (3 bis höchstens 6 Mgrm.) auf das im Schälchen erstarrte Fett gelegt. Da wo dieses geschehen, ist die Menge des angewandten Naphtalins in den nachfolgenden Belegen angegeben, und dessen Wärmewerth mit 9628 cal. pro Grm. in Abzug gebracht. Die Menge der bei der Verbrennung, aus dem Stickstoff der eingeschlossenen Luft, gebildeten Salpetersäure ist in jedem Versuche bestimmt und als Correction berücksichtigt.[1]) Die Wasserfüllung des Calorimetergefässes ist hier, wie immer, so regulirt, dass der Wasserwerth des Apparates 2500 Grm. beträgt.[2])

In den folgenden Zahlenreihen bezeichnet:

A die Menge der angewandten Substanz in Grammen;

B die Temperaturzunahme des Calorimeters in Graden;

C die Correction für Eisen, Naphtalin und Salpetersäure in cal.;

D den Wärmewerth der Substanz pro Grm. in cal.;

E den Wärmewerth pro Mol. in Cal.;

F die Verhältnisszahl der Einzelbestimmungen, wobei der Mittelwerth der Reihe = 100. Beim Vergleich der Verhältnisszahlen ergiebt sich, dass die Einzelbestimmungen nur ganz selten um 0,1 % von einander abweichen. Die heutigen calorimetrischen Messungen besitzen daher eine Genauigkeit, welche den schärfsten analytischen Methoden gleich kommt.

Wärmewerth der Gewebsfette.

	A	*B*	*C*	*D*	*F*
Nierenfett vom Schwein . .	0,7833	2,9754	22,7	9464,2	99,79
Dasselbe	0,8220	3,1267	21,7	9483,1	99,99
Darmfett vom Schwein . .	0,8672	3,2988	23,1	9483,3	99,99
Darmfett vom Ochsen . .	0,9219	3,5196	53,1	9486,8	100,02
Naphtalin .	0,0033				
Nierenfett vom Ochsen . .	0,8749	3,3402	52,4	9484,6	100,00
Naphtalin .	0,0030				
Darmfett vom Schaf . . .	0,8927	3,4203	74,8	9494,8	100,11
Naphtalin .	0,0059				
Nierenfett vom Schaf . .	0,9156	3,4973	52,0	9492,4	100,08
Naphtalin .	0,0030				
Durchschnittlich für constantes Volum				9484,5	

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 521. [2]) Das. S. 536.

Zur Reduction des für constantes Volum gefundenen Wärmewerthes auf den für constanten Druck geltenden, nehmen wir die von Schulze und Reinecke aufgestellte, empirische Formel $C_{18}H_{34}O_2$. Hiernach erhöhet sich der Wärmewerth pro Grm. um 15,5 cal. Es ist also der Wärmewerth der Gewebsfette für constanten Druck = 9484,5 + 15,5 = 9500 cal.

Die vorstehenden Zahlen bestätigen unsere frühere Beobachtung, nach welcher der Wärmewerth der Fette vom Schwein, Schaf, Ochs, Pferd, Mensch, Hund, Gans und Ente gleich ist. Da hier bei dem neu untersuchten Fette von drei Thierarten kein Unterschied stattfindet, so kann man von einer weiteren Wiederholung der Bestimmungen des Fettes der übrigen Thierarten absehen.

Im Durchschnitt von 23 Einzelbestimmungen hatten wir bei Anwendung der Kaliumchloratmethode 9365 cal. gefunden. Im Vergleich zu unseren jetzigen Bestimmungen liegt jener Werth um 135 cal. oder um 1,4% zu tief.

Wärmewerth der Butter.

Da die Zusammensetzung der Butter sich von der der Gewebsfette wesentlich unterscheidet, so muss der Wärmewerth derselben in gleichem Sinne verschieden sein. Zur Untersuchung wurde frische Marktbutter in heissem Wasser geschmolzen, gewaschen, filtrirt und getrocknet.

	A	*B*	*C*	*D*
Butter	0,8374	3,0927	23,9	9204,5
	0,8133	3,0106	22,1	9227,1
		Mittel f. const. Vol.		9215,8 cal.
		Mittel f. const. Druck		9231,3 cal.

Unsere früheren Bestimmungen hatten 9192 cal. ergeben. Dieselben liegen um 39,3 cal. oder 0,4% zu tief.

Wenngleich die hier gefundenen Zahlen durchgehends etwas höher sind, als die nach der Kaliumchloratmethode ermittelten, und ähnlichen Differenzen begegnen wir auch, wie später gezeigt werden wird, bei anderen Verbindungen, so sind die Abweichungen doch nicht derart, dass unsere früheren Untersuchungen nicht, wenigstens für gewisse Zwecke, ihre Bedeutung behielten. So sehr mit allen Mitteln nach dem höchst Vollkommenen zu streben ist, so kann es für die Zwecke,

welche uns zu der Verfolgung dieses Gegenstandes veranlassten, d. i. das Studium des Kraftumsatzes am Thierkörper, vollauf genügen mit Werthen zu rechnen, welche der Wahrheit so nahe kommen. Wir erkennen gewiss die Vorzüglichkeit der Berthelot'schen Methode an, und werden nie eine andere anwenden, da wo es sich um die Erforschung derjenigen Beziehungen handelt, welche zwischen der Constitution und den Bildungsvorgängen organischer Verbindungen obwalten, dagegen müssen wir als unser Recht in Anspruch nehmen, zuerst die für die physiologischen Vorgänge des lebenden Körpers bedeutsamen Werthe, wenigstens mit sehr angenäherter Genauigkeit, ermittelt zu haben.

2. Veränderungen der Fette bei längerer Aufbewahrung. (Ranzigwerden.)

Schon bei unseren früheren Untersuchungen[1]) hatten wir ein längere Zeit im feinvertheilten Zustande aufbewahrtes, feuchtes, stark ranzig gewordenes Fett verbrannt und den Wärmewerth desselben zu 9101 cal. pro Grm. gefunden, während der der unveränderten Fette 9365 cal. betrug. Als wir jetzt unsere Arbeiten über die Verbrennungswärme der Fette wieder aufnahmen, standen uns noch dieselben Fette, welche wir früher untersucht hatten, die aber inzwischen reichlich zehn Jahre lang, trocken, in verschlossenen Flaschen, aufbewahrt worden waren, zur Verfügung. In der Meinung, hierin ein unverändertes Material in Händen zu haben, begannen wir mit der Ermittelung des Wärmewerthes derselben, um so einen sicheren Vergleich zwischen beiden Methoden ziehen zu können. Statt aber, wie wir erwartet hatten, einen höheren Wärmewerth gegen früher zu finden, ergab uns schon die erste Verbrennung einen um mehrere hundert Calorien geringeren als den früher ermittelten Werth. Es gab uns dieses Veranlassung, die Veränderungen, welche beim längeren Aufbewahren der Fette vor sich gehen, näher zu studiren.

---

[1]) Landw. Jahrb. 1884, 566.

Wärmewerth ranziger Fette.

	A	*B*	*C*	*D*
Schweinefett	0,8040	2,7614	21,3	8559,9
Dasselbe	0,8497	2,9218	21,7	8571,0
			Mittel	8565,4
Ochsenfett	0,8035	2,8440	56,1	8778,9
Naphtalin	0,0037			
Dasselbe	0,8798	3,0957	47,4	8742,7
Naphtalin	0,0031			
			Mittel	8760,8
Schaffett	0,8617	3,1215	65,4	8980,4
Naphtalin	0,0045			
Dasselbe	0,8334	3,0176	44,8	8998,3
Naphtalin	0,0023			
			Mittel	8989,3
Butter	0,8717	3,2213	22,7	9212,5
Entenfett	0,8123	3,0911	23,5	9484,5
Dasselbe	0,8540	3,2457	20,0	9478,1
			Mittel	9481,3
Gänsefett	0,8140	3,0585	21,5	9367,1
Dasselbe	0,8168	3,0694	21,3	9368,5
			Mittel	9367,8

Diese Zahlen zeigen, dass der Wärmewerth durch das Ranzigwerden in sehr verschiedenem Grade verändert worden ist, weitaus am höchsten beim Schweinefett, während er bei der Butter und beim Entenfett fast unverändert geblieben ist. Ob diese Verschiedenheiten auf die Art der Aufbewahrung, vollkommenen oder unvollkommenen Verschluss der Gefässe, Lichtwirkung u. s. w. zurückzuführen sind, ist nicht zu ermitteln.

Fast parallel mit dieser Veränderung des Wärmewerthes geht eine andere Erscheinung. Wir ermittelten die Mengen von freier Säure, welche die ranzigen Fette enthielten, und fanden, dass diese um so erheblicher sind in dem Maasse, wie die Verbrennungswärme sich verringert hatte. Zur Bestimmung des Säuregehaltes wurde das Fett in Aether-Alkohol gelöst und mit Barytwasser titrirt. Die Menge der Säure beziehen wir auf die äquivalente Menge von Kalihydrat, welches zum Neutralisiren von 1 Grm. des Fettes erforderlich ist, und vergleichen diese mit der Abnahme des Wärmewerthes:

	Abnahme des Wärmewerthes:	Säurezahl:
Schweinefett	919,1 cal.	0,0612
Ochsenfett	723,7 „	0,0527
Schaffett	495,2 „	0,0354
Butter	3,3 „	0,0118
Entenfett	3,2 „	0,0038
Gänsefett	116,7 „	0,0063

Es liegt die Vermuthung nahe, dass die erhebliche Verringerung des Wärmewerthes der ranzigen Fette auf die Bildung von Oxysäuren zurückzuführen sei. Um uns hierüber Gewissheit zu verschaffen, haben wir in dem am meisten veränderten Schweinefett eine Prüfung auf Oxysäuren nach dem von Benedikt[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt. Dieses besteht in einer Acetylirung der aus dem Fette abgeschiedenen Säuren. Das Fett wurde zunächst in alkoholischer Kalilösung verseift und aus der Lösung, nach dem Verdampfen des Alkohols, die Säure abgeschieden. 1 Grm. des Säuregemisches erforderte in zwei Versuchen zur Neutralisation:

0,2094	Grm. Kalihydrat
0,2085	„ „
Mittel 0,2089	Grm. Kalihydrat.

Hiernach berechnet sich das Molekulargewicht des Säuregemisches zu

$$\frac{56,1}{0,2089} = 268.$$

Das Säuregemisch wurde durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylirt, durch Waschen mit Wasser von Essigsäure befreit, und die zur Neutralisation der Säure erforderliche Menge von Kalihydrat ermittelt. Da Essigsäureanhydrid nur auf Oxysäuren, nicht aber auf gewöhnliche Fettsäuren wirkt, so hätte der Titer der Säuren bei Abwesenheit von Oxysäuren unverändert bleiben müssen. 1 Grm. der Säure erforderte aber nach der Acetylirung zur Neutralisation:

0,1922	Grm. Kalihydrat
0,1871	„ „
0,1884	„ „
Mittel 0,1892	Grm. Kalihydrat.

[1]) Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1, 149.

Darnach ergiebt sich das Molekulargewicht der acetylirten Säure zu

$$\frac{56,1}{0,1892} = 297.$$

Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde die acetylirte Säure, nach Benedikts Verfahren, mit einem bekannten Volum titrirter, alkoholischer Kalilösung durch Kochen zersetzt und der im Ueberschuss vorhandene Antheil des Kalihydrates zurücktitrirt. Zur Zersetzung und Neutralisation von 1 Grm. der acetylirten Säure war erforderlich:

0,2659	Grm. Kalihydrat
0,2599	„ „
0,2540	„ „
Mittel 0,2599	Grm. Kalihydrat.

Oder Benedikts Acetylzahl dieses Säuregemisches ist

$$0,2599 - 0,1892 = 0,0707.$$

Es geht aus diesen Beobachtungen mit Sicherheit hervor, dass beim Ranzigwerden der Fette reichliche Mengen von Oxysäuren gebildet werden.

Die Beobachtung von Gröger[1]), nach welcher beim Ranzigwerden der Fette höhere Glieder der Oxalsäurereihe entstehen, können wir nicht bestätigen. Beim Ausschütteln eines kleinen Restes der uns verbliebenen Probe des ranzigen Schweinefettes mit heissem Wasser, erhielten wir allerdings eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche aber nach dem Verdampfen beim Erkalten keine Krystalle sondern eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, ölige, zum Theil fettähnlich erstarrende, bei sehr niedriger Temperatur schmelzende Säure abschied. Zur weiteren Untersuchung reichte leider die Menge des Präparates nicht aus.

3. Erucasäure und Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$. 338.

Die Erucasäure wurde von uns, aus chemisch reinem Dierucin durch Zersetzen mit Kalilauge, dargestellt. Die so

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 62.

erhaltene Säure wurde mehrfach aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Aus Alkohol wurde sie in silberglänzenden Blättchen, aus Aether in grossen Prismen erhalten. Schmelzp. 34°.

Elementaranalyse:

a) 0,3133 Grm. Substanz = 0,3478 Grm. H_2O + 0,8933 Grm. CO_2;
b) 0,1949 Grm. Substanz = 0,2180 Grm. H_2O + 0,5587 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{22}	78,10	77,75	78,19
H_{42}	12,43	12,33	12,42
O_2	9,47	9,92	9,39

Zur Bestimmung des Wärmewerthes wurden hier, wie bei den meisten der weiteren Verbindungen, Präparate verschiedener Krystallisationen verwandt. Die Uebereinstimmung der Resultate beweist die Reinheit der angewandten Substanz.

Wärmewerth der Erucasäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
1,0394	4,0544	18,9	9733,6	3290,0	99,94	
0,8915	3,4801	19,3	9737,5	3291,3	99,98	
0,9291	3,6306	23,6	9743,7	3293,4	100,05	
1,0058	3,9297	22,5	9745,3	3293,9	100,06	
0,9577	3,7353	17,2	9732,8	3289,7	99,93	
		Mittel	9738,6	3291,7	für const. Volum	
				3297,2	für const. Druck	
		Bildungswärme[1]		219,8.		

Die Brassidinsäure ist von uns, nach dem Verfahren von Reimer und Will[2]), aus reiner Erucasäure dargestellt. Erucasäure wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, und Kaliumnitrit, unter starkem Schütteln, in kleinen Antheilen eingetragen. Die Säure wurde mehrfach aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Sie ist in Alkohol weit schwerer löslich, als Erucasäure. Schmelzp. 60°.

---

[1]) C = 94, H_2 = 69.
[2]) Ber. **19**, 3321.

Wärmewerth der Brassidinsäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,9439	3,6815	24,5	9724,8	3286,9	100,07	
0,8870	3,4547	20,9	9713,6	3283,2	99,96	
0,8340	3,2532	25,5	9721,2	3285,8	100,04	
0,9088	3,5421	21,1	9720,7	3285,6	100,03	
0,8605	3,3533	26,5	9711,5	3282,5	99,94	
0,9508	3,7040	23,3	9714,6	3283,5	99,97	
		Mittel	9717,7	3284,6	für const. Volum	
				3290,1	für const. Druck	
		Bildungswärme		226,9		

4. Dierucin und Dibrassidin $C_3H_5\begin{cases}OH\\OC_{22}H_{41}O.\\OC_{22}H_{41}O\end{cases}$ 732.

Das Dierucin ist von Reimer und Will[1]) in dem Fassgeläger der Rübölfabriken aufgefunden. Wir haben solches wiederholt durch die Gefälligkeit der Herren Gebrüder Lodde hier erhalten. So wie es in unsere Hände gelangte, bildete es eine mit vielem Oel durchtränkte, mit mechanischen Verunreinigungen gemischte, aus kleinen, kugligen, mehr oder weniger zusammenhängenden Aggregaten bestehende Masse, die zunächst durch Ausbreiten auf trocknen Gypsplatten thunlichst von Oel befreit wurde. Durch Lösen in wenig Aether und Zusatz von absolutem Alkohol gelingt die Reindarstellung ungemein leicht. Es scheiden sich schon bei der ersten Krystallisation fast farblose Krystalle in feinen Schuppen aus, die nach dem Absaugen der Mutterlauge durch Lösen in Aether und Versetzen mit Alkohol gereinigt wurden. Die gleiche Behandlung wurde wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant blieb und bei 47° lag.

Elementaranalyse:

Substanz 0,2035 Grm. = 0,5735 Grm. CO_2 + 0,2215 Grm. H_2O;
Substanz 0,2179 Grm. = 0,6146 Grm. CO_2 + 0,2346 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{47}	77,05	76,86	76,92
H_{88}	12,02	12,09	11,96
O_5	10,93	11,05	11,12

[1]) Ber. 19, 3320.

Wärmewerth des Dierucins.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Naphtalin	0,9122 0,0020	3,4894	41,7	9517,4	6966,7	99,98
Naphtalin	0,9430 0,0030	3,6127	60,3	9513,8	6964,1	99,94
Naphtalin	0,8906 0,0035	3,4126	56,3	9516,3	6965,9	99,97
Naphtalin	0,9865 0,0025	3,7824	50,0	9534,7	6979,4	100,16
Naphtalin	0,9504 0,0019	3,6311	41,6	9507,8	6959,7	99,88
Naphtalin	0,9431 0,0026	3,6117	49,7	9521,4	6969,7	100,02
Naphtalin	0,9184 0,0026	3,5185	48,7	9524,8	6972,1	100,06
			Mittel	9519,4	6968,2 für const. Volum 6979,5 für const. Druck	
				Bildungswärme	474,5	

Das Dibrassidin ist auf gleiche Weise aus dem Dierucin dargestellt, wie die Brassidinsäure aus der Erucasäure. Nach wiederholter Umkrystallisation blieb der Schmelzpunkt constant bei 67°; Reimer und Will geben 65° als Schmelzpunkt an.

Elementaranalyse:

0,1784 Grm. Substanz = 0,5025 Grm. CO_2 + 0,1930 Grm. H_2O;
0,1360 Grm. Substanz = 0,3849 Grm. CO_2 + 0,1480 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{47}	77,05	76,82	77,13
H_{88}	12,02	12,00	12,09
O_5	10,93	11,18	10,78

Wärmewerth des Dibrassidins.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Naphtalin	0,9042 0,0061	3,4596	83,4	9473,1	6934,3	99,88
Naphtalin	0,8770 0,0047	3,3542	69,1	9482,8	6941,4	99,99
Naphtalin	0,9023 0,0069	3,4604	90,4	9487,5	6944,8	100,03
Naphtalin	0,9195 0,0023	3,5086	44,2	9491,3	6947,6	100,07
	0,8962	3,4111	20,1	9493,1	6948,9	100,09
Naphtalin	0,9413 0,0041	3,5946	65,8	9477,0	6937,2	99,93
			Mittel	9484,1	6942,4 für const. Volum 6953,7 für const. Druck	
				Bildungswärme	500,3	

5. Trierucin und Tribrassidin $C_3H_5\begin{cases}OC_{22}H_{41}O\\OC_{22}H_{41}O\\OC_{22}H_{41}O\end{cases}$ 1052.

Das Trierucin wurde synthetisch aus reinem Dierucin und Erucasäure, nach dem Verfahren von Reimer und Will[1]), dargestellt. Molekulare Mengen beider Substanzen wurden im Destillirkölbchen, in einem Bade von leicht schmelzbarem Metall, auf 300° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis zuletzt kein Wasser mehr gebildet wurde. Aus der nur wenig gefärbten Masse wurde das Trierucin durch Lösen in Aether und Zusatz von Alkohol erhalten und durch mehrmaliges Lösen in Aether und Abscheidung durch Alkohol rein dargestellt. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag, wie von Reimer und Will gefunden, bei 31°.

Elementaranalyse:

0,1946 Grm. Substanz = 0,5588 Grm. CO_2 + 0,2100 Grm. H_2O;
0,2051 Grm. Substanz = 0,5890 Grm. CO_2 + 0,2186 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{69}	78,71	78,31	78,30
H_{128}	12,17	11,99	11,84
O_6	9,12	9,70	9,86

Wärmewerth des Trierucins.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Naphtalin	0,6570 / 0,0050	2,5826	67,4	9724,6	10230,3	99,82
Naphtalin	0,8023 / 0,0044	3,1539	65,5	9746,1	10252,9	100,04
Naphtalin	0,8092 / 0,0017	3,1722	36,4	9755,4	10262,7	100,14
Naphtalin	0,7335 / 0,0026	2,8753	44,1	9739,9	10246,4	99,98
Naphtalin	0,9848 / 0,0025	3,8564	45,2	9743,9	10250,6	100,02
			Mittel	9742,0	10248,6	für const. Volum
					10265,5	für const. Druck
			Bildungswärme		636,5	

Das Tribrassidin wurde zunächst nach dem Verfahren von Reimer und Will aus Rüböl dargestellt. Das von uns erhaltene Präparat unterschied sich aber von dem von Reimer

[1]) Ber. 20, 2386.

und Will, insofern als das unsrige einen Schmelzpunkt von 41° zeigte, während das von Reimer und Will bei 47° und nach dem Ueberschmelzen bei 36° schmilzt; ausserdem erhielten wir bei der Verbrennung Werthe, welche um etwa 100 cal. pro Gramm tiefer lagen, als nach Analogie der übrigen Verbindungen zu erwarten war. Diese Abweichungen sind begreiflich, da sich im Handel, unter der Bezeichnung Rüböl, Oele verschiedener Herkunft finden, und wir werden daher höchst wahrscheinlich ein anderes Rohmaterial in Händen gehabt haben, als Jene. Um uns von diesen Zufälligkeiten frei zu machen, haben wir das Tribrassidin synthetisch aus Dibrassidin und Brassidinsäure, auf gleiche Weise wie das Trierucin, dargestellt. Das Reactionsprodukt wurde, um es von freier Brassidinsäure und unzersetzt gebliebenem Dibrassidin zu befreien, wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht und mehrfach aus Aether umkrystallisirt. Die ätherische Lösung reagirte neutral. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates lag bei 57° und blieb auch nach mehrmaliger Umkrystallisation constant; ein doppelter Schmelzpunkt war nicht vorhanden.

Elementaranalyse:

0,1870 Grm. Substanz = 0,5380 Grm. CO_2 + 0,2022 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{69}	78,71	78,46
H_{128}	12,17	12,01
O_6	9,12	9,53

Wärmewerth des Tribrassidins.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Naphtalin	0,8382 / 0,0022	3,2721	44,3	9706,5	10211,2	99,92
Naphtalin	0,7949 / 0,0048	3,1157	69,8	9711,2	10216,2	99,97
Naphtalin	0,8013 / 0,0022	3,1322	44,6	9716,6	10221,9	100,03
Naphtalin	0,7945 / 0,0040	3,1135	59,8	9721,8	10227,3	100,06
			Mittel	9714,0	10219,1 für const. Volum	
					10236,0 für const. Druck	
				Bildungswärme	682,9	

Für die drei Reihen der hier in Betracht kommenden Isomeren erhalten wir folgende Beziehungen:

	Schmelzp.:	Wärmewerth:	
Erucasäure . . .	34°	3297,3 Cal.	7,2 Cal.
Brassidinsäure . .	60°	3290,1 „	
Dierucin	47°	6979,5 Cal.	25,8 Cal.
Dibrassidin . . .	67°	6953,7 „	
Trierucin	31°	10265,5 Cal.	29,5 Cal.
Tribrassidin . . .	57°	10236,0 „	

Die Brassidinverbindungen haben daher ausnahmslos einen weit höheren Schmelzpunkt als die Erucinverbindungen, dagegen ist ihr Wärmewerth, ebenso ausnahmslos, tiefer als der der Erucinverbindungen, oder die Bildung der Brassidinverbindungen aus den Erucinverbindungen ist exotherm.

Dieselben thermischen Verhältnisse zeigen sich in der Fumarsäure- und Maleïnsäurereihe:

	Wärmewerth:	
Maleïnsäure[1]).	326,3 Cal.	
Fumarsäure[2]).	320,1 „	
Maleïnsäure-Dimethyl .	669,6 Cal.	(Ossipoff[3])
Fumarsäure-Dimethyl[4])	664,7 „	

Ueberall ist daher der Uebergang aus der labilen in die stabilere Form der isomeren Verbindungen mit einem Freiwerden von Wärme verbunden. Der Uebergang ist ein exothermer Process.

6. Laurinsäure und Myristinsäure.

Beide Säuren sind von uns früher mit Kaliumchlorat (Abhandl. III[5])), sowie von Louguinine in freiem Sauerstoff, bei gewöhnlichem Drucke verbrannt. Obgleich die nach beiden Methoden gefundenen Werthe nicht weit von einander entfernt liegen, so erschien eine neue Bestimmung durch Verbrennung in der Bombe doch erwünscht.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. 200.

Zu den Verbrennungen diente unser früheres Präparat, (Darstellung s. dies. Journ. [2] **32**, 88) nachdem dasselbe

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 217. [2]) Das. S. 216.
[3]) Ann. Chim. [6] **20**, 385.
[4]) Dies. Journ. [2] **40**, 350. [5]) Das. **32**, 93.

noch einige Male aus Aether-Alkohol umkrystallisirt worden war. Schmelzp. 43,5°.

Wärmewerth der Laurinsäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,9921	3,5218	24,1	8850,3	1770,1	100,07	
0,9311	3,3048	24,1	8847,4	1769,5	100,03	
0,9956	3,5287	20,8	8839,9	1768,0	99,95	
1,3399	4,7486	26,1	8840,2	1768,0	99,95	
			Mittel 8844,4	1768,9	für const. Volum	
				1771,8	für const. Druck	
			Bildungswärme	184,2		

Bei der Verbrennung mit Kaliumchlorat hatten wir 1747,6 Cal., also 24,2 Cal. oder 1,4% zu wenig gefunden. Louguinine[1]) fand 1759,7 oder 12,1 Cal., d. i. 0,7% weniger als nach unserer jetzigen Bestimmung.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. 228.

Früheres Präparat, nach nochmaligem Umkrystallisiren. Schmelzp. 53,8°. Darstellung Abhandl. I.[2])

Wärmewerth der Myristinsäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,9695	3,5498	20,5	9132,5	2082,2	99,99	
0,9889	3,6193	24,5	9125,1	2080,5	99,91	
0,9521	3,4929	27,1	9143,1	2084,6	100,11	
			Mittel 9133,5	2082,4	für const. Volum	
				2085,9	für const. Druck	
			Bildungswärme	196,1		

Die Verbrennung mit Kaliumchlorat hatte 2053,8 Cal. also 32,1 Cal. oder 1,5% zu wenig ergeben. Louguinine fand 2061,7 Cal., demnach 24,2 Cal. oder 1,2% weniger als bei unserer jetzigen Bestimmung.

---

[1]) Ann. Chim. [6] 11, 222.
[2]) Dies. Journ. [2] 31, 298.

7. Trilaurin und Trimyristin.

Trilaurin, $C_3H_5\{OC_{12}H_{23}O, OC_{12}H_{23}O, OC_{12}H_{23}O$ 638.

Zur Darstellung wurde Lorbeeröl mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Es geht dabei ein grosser Theil der fremden Bestandtheile in Lösung. Nach mehrfach wiederholten Waschungen mit absolutem Alkohol bleibt Trilaurin als nur noch wenig gefärbte, krümelige Fettmasse zurück. Diese, in wenig Aether gelöst, scheidet das Trilaurin auf Zusatz von absolutem Alkohol ab. Nach mehrmaliger Wiederholung erhält man das reine Trilaurin in schönen, concentrisch gruppirten Prismen. Schmelzp. 45°—46°.

Elementaranalyse:

0,1876 Grm. Substanz = 0,5027 Grm. CO_2 + 0,1985 Grm. H_2O;
0,2052 Grm. Substanz = 0,5507 Grm. CO_2 + 0,2145 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{39}	73,35	73,08	73,20
H_{74}	11,60	11,75	11,62
O_6	15,05	15,17	15,18

Wärmewerth des Trilaurins.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,8817	3,1585	22,9	8929,7	5697,1	99,99	
0,7990	2,8617	23,3	8924,9	5694,1	99,94	
0,7823	2,8050	22,1	8935,7	5700,9	100,06	
		Mittel	8930,1	5697,4		für const. Volum
				5707,0		für const. Druck
		Bildungswärme		512,0		

Louguinine[1]) fand für die Verbrennungswärme des Trilaurins 5707,4 Cal.

Trimyristin, $C_3H_5\{OC_{14}H_{27}O, OC_{14}H_{27}O, OC_{14}H_{27}O$. 722.

Unser früheres Präparat, dessen Darstellung in Abhandl. I[2]) gegeben ist, wurde mehrere Male umkrystallisirt, wodurch

[1]) Ann. Chim. [6] 11, 226.
[2]) Dies. Journ. [2] 31, 298.

der Schmelzpunkt nicht verändert wurde. Zu den Verbrennungen dienten hier, wie auch bei den anderen Bestimmungen, Substanzen von verschiedenen Krystallisationen.

Wärmewerth des Trimyristins.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
	1,0579	3,9029	22,3	9202,1	6643,9	100,06
	0,9187	3,3878	20,1	9197,1	6640,3	100,01
	0,9500	3,5049	22,8	9199,4	6042,0	100,03
Naphtalin	0,9308 0,0065	3,4548	86,1	9186,6	6632,7	99,89
			Mittel	9196,3	6639,7 für const. Volum 6650,5 für const. Druck	
			Bildungswärme		546,5	

Unsere Verbrennungen mit Kaliumchlorat[1]) hatten 6559,4 Cal. oder 1,4% zu wenig ergeben. Louguinine fand bei der Verbrennung in freiem Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck 6601,9 Cal. also eine Differenz gegen unsere jetzigen Bestimmungen von −48,6 Cal. oder −0,7%.

8. Bildungswärme der Glyceride aus Glycerin und Säuren.

Zur Controle unserer früher[2]) mit Kaliumchlorat ausgeführten Bestimmungen des Wärmewerthes des Glycerins, wurden neue Messungen ausgeführt. Das dazu bestimmte Glycerin wurde im Vacuum, bei einem Drucke von 120 Mm. destillirt. Der Siedepunkt stieg rasch auf 225° und blieb dann völlig constant. Die zuerst übergegangenen Antheile wurden beseitigt und nur das bei 225° Siedende zu den Verbrennungen verwandt.

Zur Verbrennung diente ein kleines, flaschenförmiges, aus Platin gefertigtes Gefäss, in welchem sich ein kleiner Asbestdocht befand, dessen aus dem Glycerin hervorragender Theil, vor dem Eintauchen, mit dem zur Zündung dienenden Eisendraht spiralförmig umwickelt war. Auf diese Weise gelang die Entzündung des Glycerins stets sicher.

---

[1]) Abhandl. I, dies. Journ. [2] 31, 306.
[2]) Abhandl. I, dies. Journ. [2] 31, 304.

Wärmewerth des Glycerins, $C_3H_8O_3$. 92.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
1,5961	2,7625	29,7	4308,4	396,4	99,90
1,5286	2,6448	21,1	4311,7	396,7	99,97
1,5925	2,7589	22,3	4317,1	397,2	100,10
		Mittel	4312,4	396,8	für const. Volum
				397,1	für const. Druck
			Bildungswärme	160,9	

Unsere früheren Bestimmungen hatten 397,2 Cal. ergeben. Sie fallen genau mit den jetzigen zusammen. Louguinine[1]) fand 392,5, also 4,7 Cal. oder 1,2% weniger als unsere Verbrennungen ergeben haben.

Verfolgen wir nunmehr die thermischen Vorgänge der Bildung der Glyceride.

Bildung von Dierucin aus Erucasäure und Glycerin:

$C_3H_8O_3 + 2C_{22}H_{42}O_2 = C_{47}H_{88}O_5 + 2H_2O$ . . . . + 12,0 Cal.
397,1 3297,2 × 2 6979,5

Bildung von Trierucin aus Erucasäure und Dierucin:

$C_{47}H_{88}O_5 + C_{22}H_{42}O_2 = C_{69}H_{128}O_6 + H_2O$ . . . . + 11,5 Cal.
6979,5 3297,2 10265,5

Bildung von Dibrassidin aus Brassidinsäure und Glycerin:

$C_3H_8O_3 + 2C_{22}H_{42}O_2 = C_{47}H_{88}O_5 + 2H_2O$ . . . . + 23,6 Cal.
397,1 3290,1 × 2 6953,7

Bildung von Tribrassidin aus Brassidinsäure und Dibrassidin:

$C_{47}H_{88}O_5 + C_{22}H_{42}O_2 = C_{69}H_{128}O_6 + H_2O$ . . . . + 7,8 Cal.
6953,7 3290,1 10236,0

Bildung von Trilaurin aus Laurinsäure und Glycerin:

$C_3H_8O_3 + 3C_{12}H_{24}O_2 = C_{39}H_{74}O_6 + 3H_2O$ . . . . + 8,2 Cal.
397,1 1772,7 × 3 5707,0

Bildung von Trimyristin aus Myristinsäure und Glycerin:

$C_3H_8O_3 + 3C_{14}H_{28}O_2 = C_{45}H_{86}O_6 + 3H_2O$ . . . . + 4,3 Cal.
397,1 2085,9 × 3 6650,5

Die Bildung der sechs hier untersuchten Glyceride erfolgt daher exotherm. Sind auch die dabei stattfindenden Wärme-

[1]) Ann. Chim. [5] **20**, 561.

tönungen, im Vergleich zu dem Gesammtenergieinhalt der Systeme, verschwindend kleine, so treten sie doch so gleichmässig in allen Fällen auf, dass dadurch jeder Zweifel ausgeschlossen ist. Hiernach sind frühere Angaben zu berichtigen. Diese Beobachtungen zeigen aber auch wieder, wie schon mehrfach hervorgehoben[1]), dass die Bildung der zusammengesetzten Aether nicht nach einem allgemein gültigen Schema erfolgt, und dass man bei der Ableitung des Wärmewerthes der Säuren, aus dem Wärmewerth des Alkohols und des Aethers, nach der Berthelot'schen Regel, wohl angenäherte, aber niemals genau richtige Werthe finden kann. Es ist unzweifelhaft die bei der Aetherbildung erfolgende Wärmetönung bedingt durch die Art der in Reaction tretenden Alkohole und Säuren, sowie durch den Aggregatzustand der Säuren, der Alkohole und der Aether.

9. Behensäure, Erucasäure und Behenolsäure.

Diese drei Säuren unterscheiden sich von einander durch den Mehr-, resp. Mindergehalt von je 2 At. Wasserstoff und dadurch, dass die Kohlenstoffatome der ersten Säure sämmtlich durch einfache Bindung vereint sind, während in der zweiten zwei der Kohlenstoffatome durch doppelte, und in der dritten zwei Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung verkettet sind. Die Beziehungen zwischen gesättigten Säuren und den entsprechenden Säuren mit doppelter Bindung haben wir früher bereits bei der Zimmtsäure und Phenylpropionsäure[2]) und bei der Bernsteinsäure und Fumarsäure[3]) ermittelt. Dagegen fehlen bis jetzt noch die Beziehungen zwischen Säuren mit zweifacher und dreifacher Bindung gänzlich.

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. 340.

Die Behensäure wurde nach dem von Reychler[4]) angegebenen Verfahren dargestellt. Reine Erucasäure, mit 1,5%

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **40**, 354.
[2]) Abhandl. XVIII, dies. Journ. [2] **40**, 151.
[3]) Abhandl. XIX, das. S. 224.
[4]) Bull. Paris 1889, **51**, 296.

ihres Gewichtes Jod in Röhren eingeschlossen, wurde 4 Stunden lang auf 270° erhitzt. Das schwarzbraune Reactionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure behandelt, um etwa gebildete Jodsubstitutionsprodukte zu zersetzen. Die vom Zink abgegossene Flüssigkeit wurde, zur Zersetzung von entstandenen Aethern, mit alkoholischem Kali gekocht und das Kaliumsalz, nach dem Verdampfen des Alkohols, durch Chlorbaryum in Baryumsalz verwandelt. Nach dem Waschen wurde das Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum, bei 60 Mm. Druck destillirt. Der Siedepunkt lag bei 306°. Nachdem die destillirte Säure aus Aether-Alkohol umkrystallisirt war, lag ihr Schmelzpunkt bei 77°—78°.

Elementaranalyse:

0,2616 Grm. Substanz = 0,7416 Grm. CO_2 + 0,3032 Grm. H_2O;
0,1995 Grm. Substanz = 0,5695 Grm. CO_2 + 0,2318 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{22}	77,64	77,33	77,84
H_{44}	12,94	12,87	12,90
O_2	9,42	9,80	9,26

Wärmewerth der Behensäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,9045	3,5532	22,3	9796,2	3330,7	99,95	
0,9342	3,6714	23,1	9800,2	3332,1	99,99	
0,9690	3,8114	24,7	9807,8	3334,6	100,06	
		Mittel	9801,4	3332,5	für const. Volum	
				3338,3	für const. Druck	
		Bildungswärme		247,7		

Die homologen Verbindungen zeigen das vielfach beobachtete Verhalten:

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$	1771,8 Cal.	157,5 × 2
Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$	2085,9 „	
Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$	3338,5 „	156,5 × 8
Trilaurin $C_{39}H_{74}O_6$	5507,0 Cal.	157,2 × 6
Trimyristin $C_{45}H_{86}O_6$	6650,5 „	

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$. 338 s. S. 368.

Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$. 336.

Dargestellt nach dem Verfahren von Hausknecht.[1]) Dibromerucasäure, welche durch Eintropfen von Brom in eine Lösung von Erucasäure in Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren der gebromten Säure gewonnen war, wurde mit überschüssigem alkoholischen Kali in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 140°—150° erhalten. Der in Wasser gelöste Röhreninhalt wurde, nach dem Verdampfen des Alkohols, mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure erst mehrfach aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt, wobei sie sich in dünnen, concentrisch gruppirten Nadeln ausschied. Schmelzp. 58°.

Elementaranalyse:

0,2157 Grm. Substanz = 0,6195 Grm. CO_2 + 0,2310 Grm. H_2O;
0,2170 Grm. Substanz = 0,6237 Grm. CO_2 + 0,2335 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{22}	78,57	78,33	78,39
H_{40}	11,90	11,90	11,95
O_2	9,53	9,77	9,66

Wärmewerth der Behenolsäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,9572	3,7108	21,9	9668,9	3248,7	99,96	
0,9242	3,5859	22,9	9675,3	3250,9	100,03	
0,9370	3,6374	27,3	9675,7	3251,0	100,03	
0,9601	3,7215	20,4	9669,2	3248,8	99,97	
		Mittel	9672,3	3249,9	für const. Volum	
				3255,1	für const. Druck	
			Bildungswärme	192,9		

Für die drei Säuren ergeben sich daher folgende Beziehungen:

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$	3338,3 Cal.	41,1 Cal.
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$	3297,2 „	42,1 Cal.
Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ . . .	3255,1 „	

Durch den Uebergang der Behensäure in Erucasäure wird der Wärmewerth um 41,1 Cal. vermindert, während der Uebergang der Erucasäure in Behenolsäure eine Verringerung des Wärmewerthes um 42,1 Cal. herbeiführt.

---

[1]) Ann. Chem. **143**, 40.

Um den Vergleich mit den entsprechenden Säuren der Zimmtsäurereihe durchführen zu können, haben wir auch die Phenylpropiolsäure verbrannt, welche bei anderer Gelegenheit eingehender zu berücksichtigen sein wird. Der Wärmewerth derselben ist 1023,7 Cal. Wir erhalten daher folgende Reihe:

Phenylpropionsäure	$C_9H_{10}O_2$	1085,5 Cal.	43,2 Cal.
Phenylacrylsäure	$C_9H_8O_2$	1042,3 „	18,6 Cal.
Phenylpropiolsäure	$C_9H_6O_2$	1023,7 „	

Während zwischen Phenylpropionsäure und Phenylacrylsäure dieselben Beziehungen obwalten, wie zwischen Behensäure und Erucasäure, so ist dieses bei der Phenylacrylsäure und Phenylpropiolsäure nicht der Fall.

Wir behalten uns vor, diesen Gegenstand, sobald wir über mehr zur Vergleichung geeignetes Material verfügen, weiter zu verfolgen.

10. Dioxybehensäure, $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$. 372.

Um einen Vergleich mit den Oxysäuren der aromatischen Reihe (Abhandl. XVIII[1]) zu haben, haben wir auch den Wärmewerth der Dioxybehensäure ermittelt. Die Dioxybehensäure wurde durch Oxydation von reiner Erucasäure, auf gleiche Weise wie Urwanzoff[2]) arbeitete, dargestellt, mit dem Unterschiede jedoch, dass der Niederschlag von Mangansuperoxyd nicht abfiltrirt, sondern durch Einleiten von schwefliger Säure, in die vorher neutralisirte Flüssigkeit, gelöst wurde. Die abgeschiedene Säure wurde wiederholt aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Der Schmelzpunkt der chemisch reinen Säure liegt bei 130°—131°, ihr Erstarrungspunkt bei 122°. Urwanzoff fand 127°, resp. 115°.

Elementaranalyse:

0,3205 Grm. Substanz = 0,8320 Grm. CO_2 + 0,336 Grm. H_2O;
0,3061 Grm. Substanz = 0,7930 Grm. CO_2 + 0,3225 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{22}	70,97	70,79	70,66
H_{44}	11,83	11,65	11,70
O_4	17,20	17,56	17,64

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 146. [2]) Das. **39**, 334.

Wärmewerth der Dioxybehensäure.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
0,8768	3,0521	21,9	8677,4	3228,0	99,92
0,9159	3,1919	23,5	8686,8	3231,5	100,03
0,8983	3,1310	23,7	8687,3	3231,7	100,03
0,8857	3,0866	23,3	8686,0	3231,2	100,02
		Mittel	8684,4	3230,6	für const. Volum
				3235,5	für const. Druck
			Bildungswärme	350,5	

Zwischen der Behensäure und der Dioxybehensäure ergeben sich folgende Beziehungen:

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$	3338,3	51,25 × 2 Cal.
Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ . .	3235,5	

Durch den Eintritt von zwei Hydroxylgruppen an Stelle von 2 At. Wasserstoff ist also der Wärmewerth um $2 \times 51{,}25$ Cal. verringert worden.

Bei den aromatischen Säuren hatten wir gefunden:

Benzoësäure	771,7	42,2 Cal.
Salicylsäure	729,5	
Benzoësäure	771,7	42,7 Cal.
Metaoxybenzoësäure	729,0	
Benzoësäure	771,7	45,8 Cal.
Paraoxybenzoësäure	725,9	
Benzoësäure	771,7	47,4 × 2.
Resorcylsäure	725,9	
Benzoësäure	771,7	45,9 × 3.
Gallussäure	634,1	
Benzoësäure	771,7	46,0 × 3.
Pyrogallolcarbonsäure	633,7	

Leipzig, im August 1890.

Eine neue Synthese von Indigo;

von

L. Lederer.

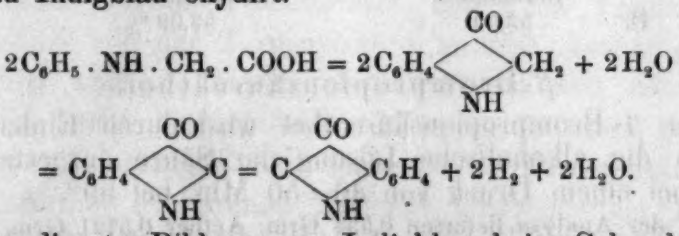
Imesatine, welche Paul J. Meyer[1]) durch Einwirkung von Dihalogenessigsäure auf Anilin und Homologe desselben erhielt, tauschen beim Behandeln mit starken Säuren oder Basen die Imidgruppe leicht gegen Sauerstoff aus, dabei in Isatine übergehend.

Vor Kurzem theilte W. Flimm[2]) eine Synthese von Indigo aus Bromacetanilid mit. Derselbe nimmt an, dass bei dieser Reaction als nächstes Condensationsprodukt Indoxyl oder Pseudindoxyl entstehe. Ein Zwischenprodukt zu isoliren, gelang ihm jedoch nicht.

Seit einiger Zeit mit synthetischen Versuchen über Indigotin beschäftigt, sehe ich mich infolge besonderer Umstände veranlasst, schon jetzt kurz über eine neue Darstellungsweise von Indigo zu berichten, die sich durch ihre grosse Einfachheit auszeichnet.

2 Grm. Anilidoessigsäure werden unter Umrühren in die 4—5 fache Menge geschmolzenen Aetznatrons eingetragen. Die Schmelze, welche anfangs nur schwache Gelbfärbung zeigt, wird so lange erwärmt, bis die Farbe in reines Orange übergeht. Dieser Moment zeigt das Ende der Reaction an. Die Reactionsmasse wird in viel Wasser gelöst, wobei sich der Indigo sofort in reinem Zustande abscheidet.

Pseudindoxyl oder Indoxyl, deren Bildung bei dieser Reaction zu erwarten war, zu erhalten, gelang mir nicht. Intermediär gebildetes Pseudindoxyl wird wahrscheinlich durch die verhältnissmässig hohe Temperatur des geschmolzenen Alkalis gleich zu Indigblau oxydirt.



Für directe Bildung von Indigblau beim Schmelzen von Phenylglycin mit Aetznatron spricht der Umstand, dass eine der Schmelze entnommene Probe beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure sofort Indigo abscheidet.

Waldhof-Mannheim, August 1890.

[1]) Ber. 16, 924, 2261. [2]) Das. 23, 57.

Ueber β-Brompropionaldehyd und β-Brompropionsäure;

von

L. Lederer.

Durch Anlagerung von HCl an Akroleïn entsteht β-Chlorpropionaldehyd[1]), welcher durch Salpetersäure in die β-Chlorpropionsäure[2]) übergeführt wird. Analog verläuft die Reaction bei der Addition von HBr.

β-Brompropionaldehyd.

Trocknes Bromwasserstoffgas wird in gut gekühltes Akroleïn bis nahezu zur Sättigung geleitet, und das überschüssige Akroleïn durch Verdunsten bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum entfernt.

Der so erhaltene Aldehyd stellt ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel vor, welches in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt er sich schon nach wenigen Stunden. Selbst im Vacuum verändert er sich rasch. Im luftleeren Raum auf etwa 45° erwärmt, tritt unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung vollständige Verkohlung ein.

β-Brompropionsäure.

β-Brompropionaldehyd wird unter steter Kühlung in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 eingetragen. Aus der mit Wasser verdünnten salpetersauren Lösung wird die β-Brompropionsäure mit Aether ausgezogen. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird sie völlig rein erhalten. Sie krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln, welche bei 62,5°[3]) schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich.

0,3532 Grm. Säure gaben bei der Analyse 0,4326 Grm. AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	52,29	52,09 %.

β-Brompropionsäureäther.

Der β-Brompropionsäureäther wird durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Er siedet bei einem Druck von 40—50 Mm. bei 89°.

Bei der Analyse lieferten 0,554 Grm. Aether 0,5721 Grm. AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	44,20	43,93 %.

Waldhof-Mannheim, August 1890.

[1]) Geuther, Cartmell, Ann. Chem. 112, 3.
[2]) Krestownikow, Journ. russ. chem. Gesellsch. 11, 248.
[3]) Beckurts, Otto, Ber. 18, 227; v. Richter, Z. Chem. 1868, S. 449.

Ueber Terpenylsäure und deren trockne Destillation;

von

Carl Amthor und **Gustav Müller.**

In den Jahren 1880[1]) und 1881[2]) veröffentlichte der eine von uns eine Arbeit „Ueber die Produkte, welche bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure entstehen". Nach den damaligen Angaben entstehen bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure:

1. Eine syrupförmige, nicht näher untersuchte Säure.
2. Die Teracrylsäure ($C_7H_{12}O_2$), welche durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Heptolacton ($C_7H_{12}O_2$) übergeht.
3. Ein Lacton, Siedep. 202°—204°.
4. Ein Lacton, $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 210°—212°.

Fittig und Krafft[3]) kamen zu dem Resultat, dass sich bei der trocknen Destillation die Terpenylsäure kein Lacton bildet. Wir sahen uns veranlasst, zur Aufklärung dieser Widersprüche diese Arbeit zu wiederholen.

Ueber die zweckmässige Herstellung des rohen Terpenylsäure-Gemisches verweisen wir auf die früheren Veröffentlichungen.

Zur Herstellung der reinen Terpenylsäure wurde zum weitaus grössten Theil eine von Th. Schuchardt in Görlitz bezogene terebinsäurehaltige Terpenylsäure, zum geringsten Theil selbst hergestelltes Rohprodukt verwandt.

Zur Reindarstellung haben wir ein gegen früher etwas abweichendes Verfahren beobachtet, indem die Trennung der Terebinsäure von der Terpenylsäure mittelst Aether gänzlich aufgegeben wurde. Die Terebinsäure löst sich nämlich in Aether in recht beträchtlichen Mengen, in noch grösseren aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Terpenylsäure. In heissem Aether ($^1/_2$ Stunde lang mit überschüssiger Terebinsäure am Rückflusskühler gekocht) lösten sich in 100 Thln. 3,856 Thle. Terebinsäure. Nach 24 Stunden, während welcher

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1880.
[2]) Archiv d. Pharmacie 1881.
[3]) Ann. Chem. 208, 71.

Zeit die Temperatur bis auf $+10^{\circ}$ heruntergegangen war, waren in 100 Thln. Aether noch 1,698 Thle. Terebinsäure gelöst geblieben.

Wir verfuhren desshalb zur Trennung beider Säuren folgendermassen: das Säuregemisch wurde auf 80°—90° erwärmt und nach dem Schmelzen der Terpenylsäure mittelst eines Heisswassertrichters durch einen Baumwollenbausch schnell filtrirt. Die meiste Terebinsäure bleibt ungeschmolzen zurück und kann umkrystallisirt werden. Die filtrirte, noch terebinsäurehaltige Terpenylsäure wird in Wasser gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Etwas von der Krystallmasse wird unter dem Mikroskop bei ganz schwacher Vergrösserung geprüft, ob die leicht erkennbaren Terebinsäure-Kryställchen noch vorhanden sind. Einige andere kleine Partikel werden auf einem Objectträger langsam getrocknet, und dann in einen auf 80°—90° erwärmten Trockenschrank gebracht. Bei Anwesenheit von Terebinsäure befinden sich in der zu einem Tröpfchen zusammengeschmolzenen Masse kleine ungeschmolzene Partikel.

In diesem Fall wird die feuchte Krystallmasse in der Krystallisirschale gelinde erwärmt, wodurch der grösste Theil schmilzt, mit etwas lauwarmem Wasser verdünnt und schnell durch einen Baumwollenbausch filtrirt. Die aus der ziemlich verdünnten Lösung erhaltenen Krystalle werden wie oben geprüft und, wenn nöthig, wieder geschmolzen und aufgelöst, bis sie terebinsäurefrei sind. Es gelingt so, nachdem die Filterrückstände durch Umkrystallisiren möglichst von den Hauptantheilen der Terebinsäure befreit, und wie oben auf Terpenylsäure verarbeitet worden sind, das Säuregemisch fast gänzlich in Terebinsäure und Terpenylsäure zu trennen.

Wir erhielten aus einem Säuregemisch von Schuchardt:

Terebinsäure . . .	20,0
Kryst. Terpenylsäure	46,0

von eigener Darstellung:

Terebinsäure . . .	18,0
Terpenylsäure . . .	42,0

Während nach Fittig und Krafft das Säuregemisch aus ca. $^1/_4$ Terebinsäure und $^3/_4$ Terpenylsäure besteht, ist

nach unseren Ermittelungen der Terebinsäure-Gehalt etwas höher (fast $^1/_3$).

Auf diese Weise stellten wir 420 Grm. reine Terpenylsäure dar. Der Schmelzpunkt der Säure mit 1 Mol. H_2O lag bei 57°—58°, der der wasserfreien Säure bei 88°—89°.

Diaterpenylsaures Baryum $C_8H_{12}O_5Ba + 2H_2O$.

Der Krystallwassergehalt ist verschieden angegeben worden.

Krafft[1]) trocknete bei 130° und fand $1H_2O$.

Amthor[2]) trocknete bei 150° und fand $1^1/_2 H_2O$.

Fittig und Krafft[3]) trockneten bei 190°—200° und fanden $2H_2O$.

Es wurde desshalb dieses Salz behufs Wasserbestimmung nochmals von uns dargestellt und zwar durch Versetzen von Terpenylsäurelösung mit überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Erhitzen, Verdampfen des Filtrats zur Trockne, Auflösen in Wasser des in heissem Wasser schwerer wie in kaltem löslichen Baryumsalzes und Krystallisirenlassen.

1. 0,0770 Grm. diaterpenylsaures Baryum, bis zur Gewichtsconstanz (nach ca. 3 Wochen) im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0519 Grm. $BaSO_4$ = 39,62 % Ba.

2. 0,0837 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,0564 Grm. $BaSO_4$ = 39,61 % Ba.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_5Ba+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	39,94	39,62	39,61 %.

Das diaterpenylsaure Baryum verliert also nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1 Mol. H_2O.

0,0730 Grm. des über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes mit $1H_2O$ verloren, bei 150° bis zum constanten Gewicht getrocknet, noch 0,0034 Grm.

Weiter bei 190° nach den Angaben von Fittig und Krafft bis zum constanten Gewicht getrocknet, entstand noch ein Verlust von 0,0006 Grm. Das Salz mit $1H_2O$ verlor also bei 190° noch 5,45 % Wasser, was 1 Mol. entspricht.

Das so getrocknete Salz enthielt 43,01 % Ba.

Berechnet für $C_8H_{12}O_5Ba$: 42,15 % Ba.

---

[1]) Inaug.-Dissert., Zürich 1876.

[2]) Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1880, S. 9.

[3]) Ann. Chem. 208, 77.

Der zu hohe Baryumgehalt des getrockneten Salzes beweist, dass bei der hohen Temperatur schon eine theilweise Zersetzung stattgefunden hat, was leicht verständlich ist, da nach Fittig selbst bei dieser Temperatur die Terpenylsäure sich schon zersetzt. Es konnte daher der wirkliche Wassergehalt des krystallisirten diaterpenylsauren Baryums nur auf einem Umweg erfahren werden und zwar durch Bestimmung des Baryumgehaltes vom lufttrocknen Salz.

1. 0,1836 Grm. lufttrocknen Salzes (mit Fliesspapier zugedeckt) gaben nach 24 Stunden 0,1187 Grm. $BaSO_4$ = 38,01 % Ba.

2. 0,0603 Grm. lufttrocknen Salzes gaben nach 48 Stunden 0,0388 Grm. $BaSO_4$ = 37,82 % Ba.

3. 0,0791 Grm. lufttrocknen Salzes gaben nach 72 Stunden 0,0503 Grm. $BaSO_4$ = 37,42 % Ba.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_5Ba+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Ba	37,95	38,01	37,82	37,42 %

Der Wassergehalt des diaterpenylsauren Baryums beträgt sonach 2 Mol., die aber nicht durch Trocknen bestimmt werden können, da gleichzeitig eine theilweise Zersetzung des Salzes eintritt.

Trockne Destillation der Terpenylsäure.

40—50 Grm. der krystallwasserhaltigen Säure wurden aus kleinen Glasretorten destillirt. Sobald die Säure geschmolzen war, trat heftiges Schäumen ein, welches so lange währte, als noch Wasser entwich. Hierauf stieg das Thermometer rasch, und bei 150°—160° begannen die eigentlichen Destillationsprodukte in Form schwach gelb gefärbter, öliger Tropfen aufzutreten. Die grösste Menge destillirte zwischen 190° und 230° über. Zum Schluss steigt die Temperatur bis 250°. Das Destillat wird gegen Ende dunkler und zähflüssig. Endlich tritt ein Moment ein, bei welchem sich die Retorte mit schweren, grünlichgelben Dämpfen erfüllt, die aber schwer überzutreiben sind. Im Kolben bleibt ein kohliger Rückstand, der um so geringer ist, je niedriger die Temperatur bei der trocknen Destillation gehalten wurde.

Zur Ermittlung, ob bei verschiedenen Versuchsbedingungen die Menge der Zersetzungsprodukte variirt, wurden bei der Destillation in der Hauptsache zwei verschiedene Temperaturen eingehalten.

a) 230 Grm. Terpenylsäure wurden bei einer Temperatur von hauptsächlich 210°—230° destillirt. Gewicht des Destillats 160 Grm. = 69,5 %.

b) 165 Grm. Terpenylsäure wurden hauptsächlich bei 200°—210° destillirt, zum Schluss wurde bis 220° gegangen. Gewicht des Destillats 86 Grm. = 52,1 %.

Es sind also erhebliche Differenzen in der Gesammtmenge der Destillate vorhanden, je nach dem bei höherer oder niederer Temperatur destillirt wurde.

Aus dem Destillate a hatte sich nach einigen Tagen mitübergegangene Terpenylsäure ausgeschieden, nicht aber aus Destillat b. Aus letzterem wurden gewonnen 10 Grm. rohe, nicht destillirte Teracrylsäure, also ca. 6 % der Terpenylsäure.

Von der Teracrylsäure des Destillats a verunglückte ein grosser Theil, so dass die procentische Menge nicht ermittelt werden konnte.

Die öligen Destillate (a wurde von der auskrystallisirten Terpenylsäure abgegossen) wurden mit etwas Wasser und hierauf mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt. Sämmtliche neutralen Oele wurden mit Aether ausgeschüttelt. Deren Menge (nicht destillirt) betrug

bei Destillat a 24,5 Grm. = 10,6 %
bei Destillat b 30,5 Grm. = 18,4 % } der Terpenylsäure.

Die vom Aether durch Erwärmen befreite alkalische Flüssigkeit wurde jetzt mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Dampfstrom zur Gewinnung der Teracrylsäure destillirt, solange das Destillat noch sauer überging. Die Destillate wurden mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Aus dem schön krystallisirenden Kalksalz wurde die Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$, deren Siedepunkt bei 218° liegt, freigemacht. Nur eine geringe Menge ging unter 218° und eine sehr geringe über 218° über.

Eine kleine Menge wurde zur Darstellung des Heptolactons $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{12}\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases}$ verwendet, indem wir ein gleiches Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure in einem Stöpselcylinder hinzubrachten. Nach 24 Stunden wurde die klare Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss an kohlensaurem Kali versetzt. Das Lacton, welches sich zum Theil in Tröpfchen abgeschieden hatte, wurde mit Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten desselben

getrocknet und destillirt. Es siedete bei 218°.[1]) Fittig und Krafft (a. a. O.) fanden den Siedepunkt bei 220°. Der Siedepunkt wurde sonach von dem einen von uns seinerzeit zu niedrig gefunden (202°—204°). Die Eigenschaften dieses in Wasser ziemlich schwer löslichen Lactons sind von Fittig und Krafft[2]) beschrieben.

Neutrale Oele, bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure entstanden.

Die mit Aether aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ausgeschüttelten neutralen Oele wurden zweimal mit wenig destillirtem Wasser geschüttelt und im Scheidetrichter genau von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Es wurden die Versuchsbedingungen derart variirt, dass die von der trocknen Destillation b herrührenden Oele ohne Weiteres nach Behandeln mit destillirtem Wasser zur Gewinnung von Lacton mit Barytwasser gekocht wurden, während die Oele von Portion a zuerst fractionirt wurden.

a) Es wurden erhalten ca. 12 Grm.

bis 200°	übergehend	sehr wenig
200°—209°	„	ca. $5^1/_2$ Grm.
209°—250°	„	ca. $5^1/_2$ „

Die bei 209°—250° siedende, am Rückflusskühler 6 Stunden lang mit 10 procent. Barytwasser gekochte Fraction wurde auf eventuelle Anwesenheit eines Lactons verarbeitet. Die alkalische Flüssigkeit wurde zuerst mit Aether geschüttelt, wobei ca. $2^1/_2$ Grm. ungelöst gebliebenen Oeles zurückerhalten wurden. Die Flüssigkeit wurde durch Erwärmen vom Aether, durch Erhitzen und Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und filtrirt. Man verdampfte jetzt auf dem Wasserbade und zwar, wenn viel Flüssigkeit vorhanden, unter Zusatz einer kleinen Menge von Barythydrat, um die stets eintretende theilweise Zersetzung möglichst zu verhindern. War die Flüssigkeit auf ein kleines Volum gebracht, so entfernte man den überschüssigen Baryt wie oben, verdampfte bis zur Zähflüssigkeit und nahm mit absolutem Alkohol auf. Nach

[1]) Die Siedepunkte wurden sämmtlich mittelst eines dünnen Zincke'schen Stickstoff-Thermometers bestimmt.

[2]) Ann. Chem. 208, 88.

Verdampfen desselben hinterblieb eine ziemlich beträchtliche Menge eines gummiartigen Barytsalzes. Wurde dasselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, so entstand sofort stark milchige Trübung unter allmählicher Abscheidung von Oeltröpfchen.

Von obigem Baryumsalz wurde eine Barytbestimmung ausgeführt.

0,1733 Grm. Baryumsalz, bis zur Gewichtsconstanz im Exsiccator getrocknet, gaben 0,0873 Grm. $BaSO_4$ = 29,62 % Ba.

	Ber. f. oxyheptylsaures Baryum $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	32,08	29,62 %.

Der gefundene Baryumgehalt ist also für oxyheptylsaures Baryum zu niedrig.

Als das aus Alkohol erhaltene Baryumsalz in Wasser gelöst wurde, blieb eine Portion ungelöst, welche sich aber wieder in Alkohol löste. Bei der Barytbestimmung dieses Körpers wurden 13,55 % Baryt gefunden; da zu vermuthen war, dass der Körper den Barytgehalt des ursprünglichen Baryumsalzes herabgedrückt hatte, so wurde dasselbe in Wasser gelöst, von dem unlöslichen, aber alkohollöslichen Rückstand abfiltrirt, zur Trockne verdampft, wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen, nach Verdunsten desselben im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und jetzt zur Baryumbestimmung verwendet.

1. 0,0988 Grm. Baryumsalz gaben 0,0549 Grm. $BaSO_4$ = 32,59 % Ba.
2. 0,2318 Grm. Baryumsalz gaben 0,1252 Grm. $BaSO_4$ = 31,75 % Ba.

Diese Zahlen stimmen für ein Baryumsalz der Oxyheptylsäure.

Aus den Retortenrückständen der trocknen Destillation konnten noch geringe Mengen Lacton, resp. Baryumsalz erhalten werden, indem die kohligen Massen längere Zeit mit Barytwasser gekocht wurden, wobei ein dunkelbrauner, harzartiger Körper ungelöst blieb und eine rothe Barytlösung erhalten wurde. Dieselbe wurde wie oben weiter verarbeitet. Das erhaltene Barytsalz gab, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, eine milchige Trübung. Es schieden sich ölige Tröpfchen, aber auch zugleich ein pulveriger Körper ab. Es wurde jetzt mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein

farbloses, milchiges Destillat überging, welches mit Barythydrat wie oben längere Zeit gekocht und weiter verarbeitet wurde.

0,2454 Grm. Baryumsalz gaben 0,1139 Grm. $BaSO_4$ = 27,29 % Ba.

Dieser Baryumgehalt ist wieder zu niedrig. Beim Auflösen des aus Alkohol erhaltenen Baryumsalzes in Wasser blieb wieder der in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, baryumärmere Körper zurück, derselbe wurde durch Auflösen des Salzes und Abfiltriren entfernt.

0,2723 Grm. Baryumsalz gaben jetzt 0,1486 Grm. $BaSO_4$ = 32,06 % Ba.

	Ber. f. oxyheptylsaures Baryum $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Ba	32,08	32,59	31,75	32,06 %.

Diese Zahlen beweisen, dass in den verarbeiteten neutralen Oelen ein Lacton von der Formel $C_7H_{12}O_2$ enthalten ist.

b) die vorher nicht fractionirten Oele (16 Grm.) wurden wie a verarbeitet. Es wurde ebenfalls ein firnissartiges, gelblichweisses Baryumsalz erhalten.

0,2318 Grm. Baryumsalz gaben 0,1200 Grm. $BaSO_4$ = 30,43 % Ba.
0,2086 Grm. Baryumsalz gaben 0,1087 Grm. $BaSO_4$ = 30,63 % Ba.

Diese Baryumgehalte sind wiederum zu niedrig. In der That konnte der in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, gelbe, flockige Körper wieder beobachtet werden. Der Baryumgehalt desselben betrug 17,89 %.

Nach Abfiltriren stieg der Baryumgehalt des Salzes, blieb aber immer noch etwas zu niedrig.

0,1592 Grm. Baryumsalz gaben 0,0832 Grm. $BaSO_4$ = 30,73 % Ba.

Aus der Barytkochung waren wieder ca. $7^1/_2$ Grm. unangegriffenes Oel zurückerhalten worden.

Es scheint also, dass der verunreinigende Körper in grösserer Menge vorhanden ist, wenn die Oele vor der Barytkochung nicht fractionirt wurden.

Obiges Baryumsalz gab ebenfalls nach dem Auflösen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure eine milchige Flüssigkeit, auf welcher sich Oeltropfen abschieden.

Um die Herstellung eines Silbersalzes zu versuchen, versetzten wir die Lösung des oxyheptylsauren Baryums mit Silbernitratlösung. Es entstand sofort ein schwerer, weisser Niederschlag. Beim Erwärmen machte sich jedoch eine ganz

beträchtliche Reduction von Silber bemerkbar, und es wurde nur eine sehr geringe Menge eines krystallinischen Silbersalzes erhalten, die zur Analyse nicht ausreichte. Es wurde daher wegen des bedeutenden Substanzverlustes von einer weiteren Darstellung des Silbersalzes abgesehen.

Heptolacton $C_6H_{12}\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases}$.

Das übrig gebliebene Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es entstand sofort starke milchige Trübung unter Abscheidung von Oeltröpfchen. Es wurde jetzt mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten desselben der Rückstand mittelst kohlensaurem Kali getrocknet und fractionirt. Der Hauptantheil, ca. $^1/_2$ Grm., siedete bei 210°—213°. Es ist dieses dasselbe Lacton, welches der eine von uns schon früher erhalten hat.[1])

Dasselhe ist schwach gelblich gefärbt, von eigenthümlichem, starkem Geruch, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Aus wässrigen Lösungen scheidet es sich nach Zusatz von kohlensaurem Kali zum grössten Theil ab.

Schon vorher hatte Hr. Kallir eine kleine Menge dieses, noch vom Jahre 1880 herrührenden Lactons wieder in das Baryumsalz verwandelt und eine Barytbestimmung ausgeführt:

0,3717 Grm. Baryumsalz gaben 0,1733 Grm. $BaCO_3$ = 32,41 % Ba; (berechnet 32,08 % Ba).

Es ist somit das Lacton auch wieder in das oxyheptylsaure Baryum zurückverwandelt worden.

Wir möchten noch bemerken, dass die Menge des erhaltenen Lactons um ca. die Hälfte geringer ist, wie die seiner Zeit durch den Einen von uns erhaltene. Auch wurde damals aus den schwer- oder unlöslichen neutralen Oelen, welche allerdings öfter und mit viel mehr Wasser gewaschen worden waren, wie die jetzt erhaltenen, direct ein Baryumsalz erhalten, welches richtigen Baryumwerth für oxyheptylsaures Baryum lieferte. Der flockige Körper mit geringerem Baryumgehalt (das Baryumsalz einer anderen Säure?) wurde damals nicht beobachtet.

[1]) Inaug.-Diss., Freiburg 1880, S. 18.

Wahrscheinlich sind diese Unterschiede durch die verschiedenen Versuchsbedingungen zu erklären. Früher wurde z. B. die Terpenylsäure vor der trocknen Destillation möglichst entwässert. Auch die Temperatur, bei welcher die trockne Destillation stattfindet hat, wie schon oben gezeigt, einen bedeutenden Einfluss ausgeübt, was sich in den ungleichen procentischen Mengen der erhaltenen Destillationsprodukte zu erkennen gab. Die niedriger siedenden, schon einmal fractionirten, schwer löslichen neutralen Oele der Destillation a, Siedep. 200°—209°, wurden analysirt.

0,1207 Grm. gaben 0,3298 Grm. CO_2 und 0,1242 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C	73,58	74,51 %
H	11,32	11,43 „

Sie konnten aber nochmals in 3 ungefähr gleichgrosse Hauptfractionen getrennt werden:

192°—200°, 200°—210°, 210°—220°.

Es sind gelbliche, eigenthümlich und stark riechende, in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeiten.

Von der Fraction 200°—210° gaben bei der Elementaranalyse 0,2495 Grm. = 0,6781 Grm. CO_2 und 0,2327 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C	73,58	74,10 %
H	11,32	10,35 „

Diese Zahlen stimmen annähernd auf die Formel eines Oxetons, $C_{13}H_{24}O_2$, welche Körperklasse von Fittig und seinen Schülern entdeckt wurde.

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,58	74,51	74,10 %
H	11,32	11,32	10,35 „

Selbstverständlich wollen wir durch diese zwei annähernd stimmenden Analysen die Frage, ob sich wirklich ein Oxeton bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure bildet, nicht entschieden haben.

Leicht in Wasser lösliche neutrale Oele.

Durch Schütteln mit Wasser waren die neutralen Oele in 2 Theile getrennt worden, von denen die schwer löslichen oben besprochen wurden.

Aus den in Wasser leicht löslichen Oelen, deren Gewicht im undestillirten Zustand jetzt 23,5 Grm. betrug, waren damals von uns Salze erhalten worden, welche zu der Annahme veranlassten, dass hier ein Lacton vorliege. Wie schon erwähnt, waren diese leicht löslichen Körper seiner Zeit durch häufige Wasserschüttelungen aus den neutralen Oelen erhalten worden.

Fittig und Krafft[1]), welche direct destillirten, ohne vorher mit Wasser zu behandeln, erhielten hauptsächlich einen bei 195°—196° siedenden Körper von der Formel $C_{13}H_{20}O_2$, aber kein Lacton.

Wir unterwarfen jetzt diese Körper nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali direct der fractionirten Destillation, ohne sie vorher mit Barytwasser zu kochen. Wir konnten aber durchaus nicht diesen constanten Siedepunkt erhalten, wie ihn Fittig und Krafft fanden.

Es destillirten

bis 192°	ca.	2 Grm.
192°—195°	„	1,5 „
195°—196°	„	2,5 „
196°—198°	„	2,5 „
198°—200°	„	3 „.

Ueber 200°, d. h. bei 210°—220° konnte noch eine geringe Fraction erhalten werden, welche hellgelb gefärbt war und sich in Wasser schwer löste.

Bei wiederholtem Destilliren der Fractionen scheint immer geringe Zersetzung stattzufinden, denn in dem Kölbchen bleibt stets eine geringe Menge eines dunkeln, harzigen Körpers.

Es sind wasserhelle, oder schwach gelblich gefärbte, stark riechende, entzündliche, leicht in Aether, Alkohol, Wasser lösliche Flüssigkeiten. Aus wässriger Lösung werden sie durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder abgeschieden.

---

[1]) Ann. Chem. 208, 80.

Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung mit diesen Körpern erwärmt, erzeugt keine krystallinische Abscheidung, sondern es bilden sich nur ölige Tropfen.

Es sind dies Reactionen, welche Fittig[1]) für die Oxetone angiebt.

0,2946 Grm. des bei 192°—195° siedenden Körpers gaben bei der Elementaranalyse 0,8015 Grm. CO_2 und 0,3136 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_{13}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C	73,58	74,20 %
H	11,32	11,82 „.

Diese Zahlen des leicht in Wasser löslichen Körpers stimmen annähernd für ein Oxeton. Fittig und Krafft (a. a. O.) fanden etwas mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff. Es wäre möglich, dass eine Verunreinigung mit einem kohlenstoffreicheren Körper vorgelegen hätte, der auch hier noch nicht ganz entfernt ist.

Auffallend ist die Aehnlichkeit der Zahlen mit denen des schwerlöslichen neutralen Oeles vom Siedep. 200°—210°.

Wir wollen indess ausdrücklich hervorheben, dass wir durch diese wenigen Analysen die Bildung von Oxetonen durchaus noch nicht sicher als festgestellt erachten. Indess würde die Bildung derselben die geringe Ausbeute an Lacton erklären. $2(C_7H_{12}O_2) = C_{13}H_{24}O_2 + CO_2$.

Da uns die Zeit zur Weiterführung dieser Arbeit mangelt, so sind wir gern bereit, Collegen, welche diese Untersuchungen fortsetzen wollen, unsere Präparate zu überlassen, umsomehr da auch die in unseren Händen befindliche Teracrylsäure hinreichen wird, die noch nicht genügend studirten Bromprodukte derselben zu untersuchen.

Es wäre jetzt noch zu ermitteln, wie es kam, dass der eine von uns nach Kochen des oben erwähnten leichtlöslichen Körpers mit Barytwasser oder Kalkhydrat Salze erhielt, welche die Zusammensetzung der oxyheptylsauren Salze besassen, so dass der Körper als Lacton angesprochen wurde.

Wir führen zu diesem Zweck einen Versuch an, den Hr.

---

[1]) Ann. Chem. **256**, 50.

Kallir vorgenommen hatte. Eine geringe Menge des noch in unserem Besitz befindlichen, von der früheren Arbeit herrührenden leicht löslichen Körpers war von demselben in angegebener Weise mit Barytwasser gekocht worden. Dabei hatte sich ein gelber, pulveriger Körper (das Barytsalz einer anderen Säure?) abgeschieden. Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte eine geringe Menge eines Oeles durch Ausschütteln mit Aether zurückerhalten werden. Aus der von überschüssigem Baryt befreiten Flüssigkeit wurde ein körniges Baryumsalz erhalten. Dasselbe wurde mit absolutem Alkohol behandelt, auf ein kleines Volum verdunstet, die Lösung einige Zeit im Eisschrank stehen gelassen und vom flüssigen Theil etwas in einen Platintiegel zur Baryumbestimmung gebracht. Beim Eintrocknen über Schwefelsäure hinterblieb ein gelbes, amorphes Baryumsalz.

0,2707 Grm. Baryumsalz gaben 0,1234 Grm. $BaCO_3$ = 31,70 % Ba.

	Ber. f. $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$:	Gefunden;
Ba	32,084	31,70 %.

Diese Zahl stimmt also für oxyheptylsaures Baryum und beweist, dass die Angabe, die der eine von uns seiner Zeit[1]) machte, als er ein Baryumsalz von der Formel des oxyheptylsauren Baryums und somit ein Lacton erhielt, richtig war.

Aus dem Rest des Baryumsalzes wurde jetzt das Lacton freigemacht. Es entstand milchige Trübung und als jetzt der Körper nach dem Trocknen fractionirt wurde, ging die grösste Menge bei 210°—215° über.

Diese Fraction löste sich schwer in Wasser und besass den eigenthümlichen Geruch des oben erhaltenen schwer löslichen Lactons. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus. Doch ist es zweifellos, dass hier das S. 393 beschriebene, bei 210°—213° siedende, schwer lösliche Lacton vorliegt.

Die Annahme des einen von uns, dass bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure zwei Lactone entstehen, erklärt sich folgendermassen:

Das neutrale, in Wasser schwer lösliche Oel war von den leicht löslichen Oelen, worunter der Fittig'sche Körper, eventuell ein Oxeton, sich befindet, vorher nicht getrennt

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br. 1880, S. 13.

worden. Das Ganze war vielmehr öfter mit Wasser geschüttelt worden, und hierbei musste von dem schwerer löslichen Lacton ein Antheil mit in die wässrige Lösung übergegangen sein. Als dieselbe mit Barytwasser gekocht wurde, so zersetzte sich der zwischen 190°—200° siedende leicht lösliche Körper theilweise oder verflüchtigte sich später beim Eindampfen. Zurück blieb das dem vorhanden gewesenen Lacton, dessen Siedepunkt (202°—204°) damals zu niedrig gefunden wurde, entsprechende oxyheptylsaure Baryum. Da dieses richtig stimmende Zahlen lieferte, so wurde der Körper, aus dem es dargestellt wurde, und der die Eigenthümlichkeit der Lactone, sich durch kohlensaures Kali aus wässrigen Flüssigkeiten abscheiden zu lassen, zeigte, zu den weiteren Reactionen verwendet.

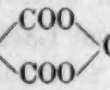
Der Eine von uns hat also seiner Zeit ein und dasselbe Lacton an zwei verschiedenen Stellen aufgefunden und geglaubt, zwei isomere Lactone unter den Händen zu haben.

Aus den Rückständen, von denen die Teracrylsäure abdestillirt worden, konnte ausser unzersetzter Terpenylsäure auch noch die schon früher erwähnte syrupartige Säure durch Ausschütteln mit Aether erhalten werden.

Ferner befinden sich in den braunen Retortenrückständen noch sehr geringe Mengen theils flüchtiger, theils harzartiger, nichtflüchtiger Säure. Da es uns auffällig erschien, dass die ölig auf der angesäuerten Flüssigkeit abgeschiedene Teracrylsäure mit Wasserdämpfen verhältnissmässig rasch abdestillirte, während die Reaction des Destillats von da ab sehr lange schwach sauer blieb, so fingen wir die letzten Destillate getrennt auf und verwandelten in das Kalksalz. Dasselbe war amorph.

0,0550 Grm. gaben 0,0370 Grm. $CaSO_4$ = 19,80 % Ca.

Das sind Zahlen, welche nahezu für ein Kalksalz der zweibasischen Säure $C_8H_{10}O_4Ca$ stimmen.

	Ber. f. C_8H_{10}  Ca:	Gefunden:
Ca	19,04	19,80 %.

Zu einer genaueren Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.

Bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure entstehen sonach folgende Körper:

1. Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 218°.
2. Eine syrupartige Säure und sehr geringe Mengen anderer Säuren.
3. Heptolacton $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 210°—213°, sehr wenig.
4. Verschiedene wasserlösliche und wasserunlösliche neutrale Oele, worunter vielleicht ein Oxeton der Formel $C_{13}H_{24}O_2$.

Die Ansicht von Fittig und Krafft, dass sich bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure ein Lacton nicht bildet, beruht auf einem Irrthum. Derselbe erklärt sich u. A. dadurch, dass diese Autoren zu wenig Terpenylsäure verwendeten, so dass sie bei der geringen Ausbeute das Lacton übersehen haben. Dass die von ihnen destillirte Menge an Terpenylsäure zu gering war, geht daraus hervor, dass sie, wie sie selbst zugeben, von dem wasserlöslichen Oel keine zur genaueren Untersuchung genügende Mengen hatten, ferner (Ann. 208, S. 80) von den höher siedenden Oelen nur sehr geringe Mengen erhielten. Wir haben aber von allen diesen Körpern recht beträchtliche Mengen jetzt noch in den Händen.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

1. Ueber Strychnin;

von

C. Stoehr.

Seitdem durch die umfassenden analytischen Untersuchungen des Strychnins und seiner Salze durch Nicholson und Abel[1]) die von Regnault[2]) zuerst aufgestellte Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ Bestätigung gefunden, hat dieselbe zwar im Allgemeinen ihre Gültigkeit behauptet. Gleichwohl traten hin und wieder Zweifel auf an der Richtigkeit dieser Zusammen-

---

[1]) Ann. Chem. 71, 79 (1849). [2]) Das. 26, 10; das. 29, 58.

setzung. Zuerst äussert Schützenberger[1]) die Ansicht, dass das Strychnin nicht stets gleich zusammengesetzt erscheine, dass vielmehr bei gleichem Gehalt an Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff der Kohlenstoffgehalt variiren könne zwischen C_{20}, C_{21} und C_{22}. Es erinnert dies an eine Aeusserung Liebig's[2]): „Man solle es beinahe für möglich halten, dass der Stickstoffgehalt im Strychnin wechseln könne, ohne die Sättigungscapacität zu ändern" — eine Vermuthung, die Liebig selbst eine schlecht begründete nennt und zu der ihn auch nur seine, im Vergleich zu den Regnault'schen Resultaten meist zu niedrig ausgefallenen Stickstoffbestimmungen führten.

Obgleich nun diese Annahmen von Schützenberger in keiner Weise Bestätigung fanden, kamen in neuerer Zeit Claus und Glassner[3]) doch wieder darauf zurück; sie vermuthen, dass neben dem Strychnin mit 21C noch wenigstens ein solches mit 22C vorkomme und auch Loebisch und Schoop[4]) glaubten in jüngster Zeit hieran erinnern zu sollen, um einen um 0,6%—0,7% zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt bei dem von ihnen analysirten Strychnin zu erklären, während andererseits Beckurts[5]) ein von Merck-Darmstadt bezogenes Präparat als vollkommen einheitlich erkannte und bei der Analyse genau mit der Regnault'schen Formel übereinstimmende Resultate erhielt.

In der That stimmen — mit ganz vereinzelten Ausnahmen — alle, zu den verschiedensten Zeiten und mit dem verschiedensten Material von Liebig bis heute gewonnenen Resultate mit keiner Formel besser überein als mit jener von Regnault: $C_{21}H_{22}N_2O_2$, wenn man bei deren Berechnung die jetzt ermittelten Atomgewichte zu Grunde legt; ein hier und da etwas unter der zulässigen Grenze gefundener Kohlenstoffgehalt ist vielleicht zurückzuführen auf die Schwerverbrennlichkeit des Alkaloïds. Eine Ausnahme unter allen diesen Analysen machen eigentlich nur die Liebig'schen Stickstoffbestimmungen, insofern dieselben zu niedrige Resultate lieferten; Analysen,

---

[1]) Ann. Chem. 108, 350. [2]) Das. 26, 56.
[3]) Ber. 14, 773.
[4]) Wien. Mon. 7, 87—88.
[5]) Ber. 18, 1235. Archiv Pharm. 228, 313.

die höheren Stickstoffgehalt ergeben hatten, waren stets von Liebig selbst fehlerhafter Verbrennung zugeschrieben worden.

In der folgenden Tabelle finden sich die verschiedenen analytischen Resultate zusammengestellt, meist als Mittelwerthe aus mehreren Analysen; die älteren Daten sind unter Zugrundlegung unserer heutigen Atomgewichte umgerechnet:

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$ . .	C 75,44	H 6,58	N 8,38
Liebig[1])	75,35	6,70	5,81
Regnault	74,7	6,8	8,4
Gerhardt[2])	75,54	6,99	8,10
Nicholson und Abel . . .	75,38	6,75	8,66
Beckurts	75,45	6,33	—
Loebisch und Schoop . .	74,62	6,48	—
„ „	75,1	6,5[3])	—

Zieht man noch die Ergebnisse der Analysen von Substitutionsprodukten des Strychnins in Betracht, wie Chlor-, Brom-, Dibrom-, Nitro-Strychnin, Strychninsulfonsäuren etc., so erscheint ein Zweifel an der Zusammensetzung des Alkaloïds nach der von Regnault gegebenen Formel kaum mehr zulässig. Wenn nun Hanrioz und Blarez[4]) in ihren Untersuchungen über Strychninsalze die Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$ als ganz selbstverständlich annehmen, so möchte ich hier doch darauf hinweisen, dass ihre eigenen analytischen Resultate — falls man denselben bei der Art und Weise ihrer Ausführung überhaupt eine Bedeutung beilegen will — gerade auf die Formel mit 21 C hinweisen.

In Anbetracht aber, dass die empirische Formel einer relativ so einfach constituirten und leicht zugänglichen Pflanzenbase wie des Coniins trotz aller vorausgegangenen Untersuchungen erst in neuerer Zeit[5]) richtig ermittelt wurde, durfte die Untersuchung einiger Strychninsalze nicht überflüssig erscheinen.

Strychninchlorhydrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HCl + 1^1/_2 H_2O$,

[1]) Pogg. Ann. **21**, 21; Ann. Chem. **26**, 40.

[2]) Recherches sur la classification chim. p. 49; Traité de chim. organ. 4, 158.

[3]) Aus Strychnol regenerirt.

[4]) Compt. rend. **96**, 1504 (1883).

[5]) A. W. Hofmann, Ber. **1881**, 705.

wurde schon von den Entdeckern der Base[1]) dargestellt. Die Resultate der Analysen des entwässerten Salzes von Regnault[2]) stimmen mit denen von Nicholson und Abel[3]) vollkommen überein. Der Krystallwassergehalt wurde von letzteren im Vacuum über Schwefelsäure zu $1^1/_2$ Mol. bestimmt, dagegen fand Gerhardt nur einen Wassergehalt von 1 Mol., das erst bei 160° entweichen soll.

Krystallisirtes Strychnin, bezogen von Merck-Darmstadt, wurde zuerst aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, und das ziemlich quantitativ erhaltene Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisirt.

Das völlig lufttrockne Salz wurde zur Bestimmung seines Krystallwassergehaltes bei 150° getrocknet.

1. 1,1484 Grm. verloren 0,0786 Grm. d. i. 6,8 %.

Ebenso vollständig entweicht das Krystallwasser auch über Schwefelsäure.

2. 0,4254 Grm. verloren in 40 Stunden über Schwefelsäure 0,0290 Grm. d. i. 6,8 %.

Das entwässerte Salz nimmt sehr rasch und schon während des Wägens im offenen Gefäss wieder Wasser aus der Luft auf, wie dies von Liebig[4]) auch an Brucinsalzen beobachtet wurde, und ist wohl auf diese hygroskopische Eigenschaft des salzsauren Strychnins die ungenaue Analyse Gerhardt's zurückzuführen.

Zur Elementaranalyse wurde das wasserhaltige, aber völlig lufttrockne Salz verwandt.

3. 0,1304 Grm. gaben 0,3017 Grm. CO_2 und 0,0820 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl+1^1/_2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	63,41	—	—	63,09
H	6,54	—	—	6,97
Krystallwasser	6,79	6,84	6,81	—

Bezüglich der Eigenschaften des salzsauren Strychnins ist seine Unlöslichkeit in kalter verdünnter Salzsäure besonders hervorzuheben, während es in reinem Wasser, sowie auch in Alkohol ziemlich löslich ist. Aus einer heissen Lösung von

[1]) Pelletier u. Caventon, Ann. Chim. **10**, 142.
[2]) Ann. Chem. **26**, 30. [3]) Das. **71**, 84.
[4]) Pogg. Ann. **21**, 21.

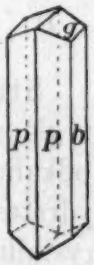
Strychnin in der 8—10fachen Menge 10procentiger Salzsäure krystallisiren beim Erkalten ca. 97 Procent der berechneten Menge des Chlorhydrates; so lieferten 100 Grm. Strychnin 115 Grm. lufttrocknes salzsaures Salz, während die Theorie 118,9 Grm. erwarten lässt.

Aus Alkohol konnte das Chlorhydrat in gut ausgebildeten, messbaren Krystallen erhalten werden, deren Bestimmung ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Carl Haushofer in München verdanke, welcher darüber folgende Mittheilung macht:

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}4841 : 1 : 0{,}4659.$

Sehr kleine, wasserklare Krystalle der Combination $\infty P\,(110) = p$, $\breve{P}\infty\,(011) = q$, $\infty\breve{P}\infty\,(010) = b$, prismatisch nach der Verticalaxe; die Flächen b mitunter sehr schmal.



	Gemessen:	Berechnet:
$b : p = (010)\,(110)$	= *115° 50′	—
$p : p = (110)\,(1\bar{1}0)$	= 128° 26′	128° 20′
$b : q = (010)\,(011)$	= *114° 59′	—
$q : q = (011)\,(0\bar{1}1)$	= 130° 0′	130° 2′
$p : q = (110)\,(011)$	= 100° 31′	100° 36′

Das Platinsalz, $(C_{21}H_{22}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist in Wasser kaum löslich und bildet im trocknen Zustande ein blassgelbes, leichtes Pulver. Es scheint Wasser chemisch gebunden zu enthalten, denn in zwei Versuchen wurde beim Erhitzen auf 105° — 110° während 2 Stunden ein Gewichtsverlust von ca. 0,5% gefunden, der beim Liegen an der Luft wieder ersetzt wurde; $^1/_2$ Mol. Wasser würde 0,8% verlangen.

0,3417 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0618 Grm. Platin.

	Ber. f. $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,04	18,08 %.

Strychnin-Bromhydrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HBr + H_2O$, wurde aus der Base und verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in reinem und säurehaltigem Wasser, sowie in Alkohol, verhält es sich analog dem Chlorhydrat.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden, blättrigen Nadeln und verliert sein Krystallwasser leicht über Schwefelsäure,

nimmt aber wie das Chlorhydrat an der Luft und schon beim Wägen rasch wieder Wasser auf. Nicholson und Abel scheinen das Krystallwasser übersehen zu haben.

1. 0,2760 Grm. verloren in 30 Stunden über Schwefelsäure 0,0105 Grm.
2. 0,3522 Grm. verloren bei 3 stündigem Erhitzen auf 120° 0,0146 Grm.
3. 0,1452 Grm., luftrocken, gaben 0,0830 Grm. Wasser und 0,3096 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2.HBr+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Krystallwasser	4,15	3,8	4,14	—
C	58,19	—	—	58,12
H	5,77	—	—	6,33

Strychnin-Jodhydrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HJ + H_2O$, fällt in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus beim Zusatz von Jodkalium zu einer Lösung des Chlorhydrates oder Bromhydrates und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, glänzenden Nadeln. Es verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure, nimmt es aber beim Liegen an der Luft sehr rasch wieder auf.

1. 0,4540 Grm. verloren in 24 Stunden über Schwefelsäure 0,0158 Grm., d. i. 3,48 % und in 45 Stunden über Schwefelsäure 0,0161 Grm., d. i. 3,54 %.

Nach einstündigem Stehen an der Luft war alles Krystallwasser wieder aufgenommen.

2. 0,4354 Grm. verloren, bei 105° während 2 Stunden getrocknet, 0,0156 Grm.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2.HJ+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Krystallw.	3,75	3,54	3,58 %.

Noch möchte ich des Schmelzpunktes von Strychnin Erwähnung thun. Es soll nach Claus und Glassner[1]) constant und ohne Zersetzung bei 284° schmelzen und auch Bekurts[2]) giebt 285° (uncorr.) als Schmelzpunkt an. Diese Angaben beruhen offenbar auf Irrthum. Ein von Merck-Darmstadt bezogenes Präparat schmolz bei 265°—266°. Nach Ueberführung in das Chlorhydrat, Umkrystallisiren desselben aus verdünnter Salzsäure, Regeneration der Base und Krystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol wurden schön ausgebildete

[1]) Ber. 14, 773. [2]) Das. 18, 1235.

Krystalle erhalten von lebhaftem Glanze, die beim Pulverisiren ein leichtes Pulver gaben, das von 260° an sich dunkler färbte und bei 269° zu einer dunkel braungelben Flüssigkeit schmolz ohne Gasentwicklung. Derselbe Schmelzpunkt konnte auch an verschiedenen anderen Präparaten beobachtet werden und steht in Uebereinstimmung mit der Angabe von Loebisch und Schoop[1]), die den Schmelzp. 268° angeben. Neuerdings findet übrigens auch Bekurts[2]) den Schmelzp. 265°; Garzarolli-Thurnlackh[3]) giebt ihn zu 262° an.

Destillation mit Kalk.

Ueber die Destillation von Strychnin mit Kalk und die dabei auftretenden Körper wurden bereits früher Mittheilungen von mir gemacht.[4]) Als gasförmige Produkte waren erhalten worden Wasserstoff, Aethylen und Ammoniak; der flüssige Antheil des Destillates bestand aus einer dickflüssig-öligen Schicht und einer wässrigen. Von basischen Bestandtheilen waren darin Ammoniak und namentlich eine Pyridinbase, das β-Picolin, aufgefunden worden.

Im wässrigen Antheil des Destillates findet sich aber auch eine Aminbase, zu deren Gewinnung man bis zur Trübung mit Kalilauge versetzt, mit Aether mehrmals extrahirt zur Entfernung der Pyridinbasen, hierauf noch mehr Kali zugiebt und unter Vorlage von Salzsäure der Destillation unterwirft. Beim Abdampfen des salzsauren Destillats hinterbleibt eine beträchtliche Menge eines festen, krystallinischen Produktes neben flüssig bleibenden Antheilen, welch' letztere erst im Exsiccator über Schwefelsäure erstarren und an die Luft gebracht rasch wieder zerfliessen, was auf das Vorhandensein einer Aminbase hindeutet. Man behandelt demgemäss den über Schwefelsäure fest gewordenen Abdampfungsrückstand mit absolutem Alkohol, wobei nur der weitaus kleinere Antheil in Lösung geht. Der zurückbleibende Theil zeigte nun keine hygroskopischen Eigenschaften mehr und erwies sich als Salmiak.

---

[1]) Wien. Mon. **6**, 858.
[2]) Archiv Pharm. **228**, (1890) S. 313.
[3]) Wien. Mon. **10**, 1.
[4]) Ber. **20**, 810, 1108 und 2727.

Jener in die absolut-alkoholische Lösung gegangene Antheil erstarrte nach dem Abdampfen des Alkohols blättrig-krystallinisch über Schwefelsäure; ein daraus dargestelltes Platinsalz erwies sich als leicht löslich in Wasser.

0,2236 Grm. hinterliessen 0,0886 Grm. Pt, d. i. 39,6 % Pt.

Dieses alkohollösliche Chlorhydrat bestand demnach aus salzsaurem Dimethylamin oder aber Aethylamin, deren Platinsalze ja 38,9% Pt enthalten; beigemengt war wohl noch etwas Salmiak. Um letzteren völlig zu entfernen, wurde die Operation des Auflösens in absolutem Alkohol, Abdampfens und wieder Auflösens noch mehrmals wiederholt, und so in der That noch eine kleine Menge Chlorammonium entfernt, das also in Gegenwart des löslichen Chlorhydrates einer Alkoholbase in absolutem Alkohol nicht völlig unlöslich erscheint. Ein von neuem dargestelltes Platinsalz fiel aus sehr concentrirter Lösung in glänzenden, gelben Blättchen aus.

0,1385 Grm. hinterliessen 0,0541 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_2H_7N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	38,9	39,0 %.

Das Chlorhydrat, resp. die Base gab sowohl die Hofmann'sche Isonitrilreaction als auch die Senfölreaction; demnach lag eine primäre Base vor, das Aethylamin.

Um jeden Zweifel zu heben, wurde das Chlorhydrat (ca. 2 Grm.) in absolutem Alkohol aufgenommen, mit einer Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag durch Trocknen von anhaftendem Alkohol befreit und aus Wasser krystallisirt. Der in grossen Krystalldrusen zuerst ausgeschiedene Antheil wurde aus den Mutterlaugen herausgenommen, nochmals für sich umkrystallisirt und so zwei Krystallisationen erhalten, die beide sich bei der krystallographischen Untersuchung als Aethylamin-Platinchlorid erwiesen.

Die Krystalle hatten meist ein sehr charakteristisches Aussehen: Rhomboëder, oft fast wie Würfel erscheinend, mit abgestumpften Ecken; je nach dem Vorwalten oder Zurücktreten der abstumpfenden Flächen erschien das Aussehen verschieden.

Herr Privatdocent Dr. H. Traube-Berlin, dem ich die krystallographische Bestimmung verdanke, theilt darüber folgendes mit:

„Die Krystalle zeigten in der Regel nur das Grundrhomboëder und die Basis, bisweilen Beide im Gleichgewicht; selten wurde ausserdem noch ∞R (10$\bar{1}$0) als feine Abstumpfung der Randkanten des Rhomboëders beobachtet. Der Randkantenwinkel wurde zu 89° 5′ i. e. 90° 55′ gemessen. Schabus[1]) fand 90° 54′, Topsoë[2]) 90° 57′, hiernach $a:c = 1{,}1965$; letzterer beobachtete noch $-$R (01$\bar{1}$1).

Die Flächen des Rhomboëders waren stets glatt und glänzend, die der Basis oft unvollkommen ausgebildet. Sehr vollkommen spaltbar parallel der Basis; Spaltblättchen zeigten unter dem Mikroskop im convergenten polarisirten Licht das Axenbild eines einaxigen Krystalles, Doppelbrechung negativ."

Hiermit ist also erwiesen, dass das wässrige Destillat neben Ammoniak auch Aethylamin enthielt und nur Aethylamin.

Die öligen Destillationsprodukte im Verein mit den ätherischen Auszügen des wässrigen Destillates enthielten nun zwei Arten von Körpern, solche, welche mittelst Salzsäure dem Aether entzogen werden konnten und im Aether dabei zurückbleibende. Letztere bestanden aus geringen Mengen kohlenwasserstoffhaltiger Produkte und Scatol[3]), erstere aus Pyridinbasen.

Diese Pyridinbasen wurden zunächst in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt und so eine geringe Menge einer öligen Nitrosoverbindung erhalten, die im Salzsäurestrom zerlegt eine coniinartig riechende Base lieferte, doch in so geringer Menge, dass an eine nähere Untersuchung nicht zu denken war. Sie gab ein ölig ausfallendes, rasch krystallinisch erstarrendes Goldsalz, das indess sofort Reduction erlitt unter Abscheidung von metallischem Gold und nur in stark saurer Lösung beständig war; die Menge desselben betrug nur $^1/_3$ Decigramm.

Die von secundären Produkten auf diese Weise befreiten Pyridinbasen wurden in Wasser gelöst und von einer geringen Menge eines schweren Oeles getrennt, dem Geruch nach gleichfalls eine Pyridinbase, die ein ölig ausfallendes, körnig-krystallinisch erstarrendes Platinsalz gab (0,3 Grm.) mit 27,2% Pt.

Jene in Wasser gelösten Antheile erwiesen sich nun bei ihrer näheren Untersuchung als ein methylirtes Pyridin, ein

---

[1]) Ann. Chem. **93**, 272.
[2]) Wien. Acad. **73**, II, 98.
[3]) Ber. **20**, 1108.

Picolin. Der Versuch aber, diese Base mit einem der drei bekannten Picoline zu identificiren und zwar mit Hülfe ihrer Salze, dieser Versuch stiess insofern auf Schwierigkeiten, als die Salze der vorliegenden Base bedeutend abwichen in ihren Eigenschaften von den diesbezüglichen Angaben über die drei bekannten Picoline. Bald zeigte sich indess, dass es β-Picolin war, welches sich bei der Strychnindestillation gebildet hatte. Das sehr charakteristische Platinsalz dieser Base konnte nämlich in seinen Eigenschaften, sowie auch krystallographisch identificirt werden mit dem von Baeyer[1]) aus Acroleïnammoniak dargestellten und von Groth krystallographisch bestimmten Picolin-Platinsalz und die Oxydation der Base mittelst Permanganat lieferte nur Nicotinsäure vom Schmelzp. 227°.[2])

Auch die krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes verdanke ich Herrn Dr. H. Traube, der darüber folgendes mittheilt:

„Monosymmetrische Krystalle der Combination $p = \infty P (110)$ $c = o P (001)$, $a = \infty P \infty (100)$, $o = P (11\bar{1})$; $\infty P \infty$ und P treten nur untergeordnet auf. Die von Groth gemessenen Krystalle des von Baeyer auf synthetischem Wege erhaltenen Picolins zeigten die Combinationen $p = \infty P (110)$, $c = o P (001)$, $b = \infty P \infty (010)$, $o = P (11\bar{1})$.

Nachstehend die gefundenen Werthe:

	Groth:	Traube:	
$p : p =$	96° 10′	96° 21′	
$p : c =$	96° 36′	96° 31′	
$o : c =$	132° 17′	132° 9′	
$\gamma =$	81° 7′	80° 59′	direct gemessen aus $a : c$.

Hiernach ist das Platinsalz mit dem von Groth gemessenen identisch. Nicht selten wurden schöne Zwillinge beobachtet."

Die Angaben, wie sie von Hesekiel[3]) über die Salze des β-Picolins gemacht wurden, erwiesen sich eben, soweit sie wenigstens neues dem Bekannten hinzufügen sollten, als irrthümlich, wie dies auch nachträglich dann von Bachér[4]) erwiesen wurde, welcher meine Angaben bestätigt fand, als er die Salze jener nach der Zanoni'schen Methode dargestellten

---

[1]) Ann. Chem. **155**, 285.

[2]) Ber. **20**, 2729. [3]) Das. **18**, 3091.

[4]) Das. **21**, 293. Ueber Methyl- und Dimethylderivate des Pyridins. Inaug.-Dissert. S. 20. Kiel 1890.

Base einer erneuten Untersuchung unterwarf.[1]) Nur eine Differenz blieb bestehen — im Siedepunkt der Base und diese Differenz war nicht unbeträchtlich, sie betrug ca. 6°. Bei der völligen Uebereinstimmung der Basen in ihren Salzen konnte diese Siedepunktsdifferenz nur beruhen auf einer nicht absoluten Reinheit entweder der synthetischen oder aber der aus Strychnin gewonnenen Base. In dieser Voraussetzung lag es längst in meiner Absicht, mir eine grössere Menge der letzteren zu beschaffen als sie mir seiner Zeit zu meinen Untersuchungen zu Gebote stand; nur die langwierigen Destillationen hielten mich seither davon ab. Inzwischen hat mir Herr E. Merck-Darmstadt nicht nur das nöthige Material zur Verfügung gestellt, sondern liess auch die Destillation in seinen Fabrikräumen ausführen, eine Liebenswürdigkeit, für welche es auch an dieser Stelle mir gestattet sei, Herrn Merck meinen ergebensten und aufrichtigsten Dank auszusprechen. Destillirt wurde 1 Kilo Strychnin, und ich kam so in Besitz von 80 Grm. Rohbase, die natürlich noch Ammoniak, Aethylamin etc. enthielt. Dies erfreuliche Quantum schwand allerdings sehr zusammen beim Reinigungsprocess, namentlich beim Behandeln mit Natriumnitrit. Zuerst mit 12 Grm., dann nochmals mit 5 Grm. Natriumnitrit behandelt in salzsaurer Lösung, verblieben nur noch 25 Grm. trockne Pyridinbase. Bei der Destillation gingen über:

5 Grm. bis 140°
9,5 „ von 140°—150°
7 „ von 150°—160°.

Das Zurückbleibende war ein dunkles Oel.

Die Gesammtbase, incl. des Destillationsrückstandes, wurde nun in das Quecksilbersalz verwandelt und nach Durchgang durch dieses Salz 21 Grm. farblose, trockne Base wieder gewonnen, die von neuem einer fractionirten Destillation unterworfen wurden.

Die 1. Destillation lieferte:			Die 2. Destillation ergab unter Weglassung des Antheils unter 140°		
b. 140°	ca. 1 Grm.				
v. 140°—150°	11 „	(4 Grm. bis 147°)	v. 140°—150°	11,5 Grm.	(7 Grm. bis 147°)
„ 150°—155°	4 „		„ 150°—155°	3 „	
„ 155°—160°	2 „		„ 155°—160°	2 „	
„ 160°—170°	1,5 „		„ 160°—170°	1,5 „	
„ 170°—195°	1 „		„ 170°—180°	1 „	

[1]) Vergl. auch Mohler, Ber. 21, 1010.

Es wurden nun die Hauptfraction 140°—150° (11,5 Grm.) sowie jener unter 140° übergegangene Antheil der 1. Destillation, zusammen also 12,5 Grm., in das Quecksilbersalz verwandelt. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte dasselbe einen unreinen Schmelzpunkt; bei 137°—138° begann es zu sintern, an einzelnen Punkten zu schmelzen, völlige Schmelzung trat ein bei 140°—141°. Dieses Quecksilbersalz wurde nun aus Wasser, dem 1% verdünnte Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Nach fünfmaligem Umkrystallisiren verblieben 57 Grm. bei 141°—143° schmelzendes Salz, welches beim Zerlegen mit Kali 7,5 Grm. trockne, wasserhelle Base lieferte. Beim Destilliren dieser Base stieg das Thermometer sofort auf 142° und bis 144° waren 6 Grm., also 80%, überdestillirt, das weitaus meiste von 142°—143°.

Ein Charakteristicum dieser Base ist ihre Mischbarkeit mit Wasser. Gleich dem Pyridin selbst und dem isomeren α-Picolin löst sie sich in Wasser in jedem Verhältniss und zwar unter recht merklicher Erwärmung, bildet also wohl, wie ja auch das Pyridin, ein Hydrat.

Der gleiche Siedepunkt 142°—143° konnte nun auch an einem aus Brucin gewonnenen Picolin (s. folgende Abhandlung) beobachtet werden. Jener früher und auch diesmal bei der ersten Destillation beobachtete höhere Siedepunkt erklärt sich am wahrscheinlichsten durch einen Gehalt der Base an β-Aethylpyridin. Die procentische Zusammensetzung dieser beiden Homologen zeigt so wenig Unterschied, dass eine selbst mehrere Procent betragende Beimengung des einen zum andern an den Resultaten der Analyse kaum zu Tage tritt, auch das Oxydationsergebniss natürlich nicht ändert, gleichwohl aber, wie die Thatsache zeigt, den Siedepunkt nicht unbeträchtlich beeinflusst. Die völlige Trennung, die Darstellung zweier sich in ihren Eigenschaften, sowie denen ihrer Salze so nahestehender Homologen in absoluter Reinheit ist schwer durchführbar, wenigstens bei so kleinen Mengen.

Durch das Ergebniss dieser Untersuchung ist nun jede thatsächliche Grundlage beseitigt für die an meine früheren Mittheilungen anknüpfenden Ausführungen Ladenburg's[1])

[1]) Ber. 23, 1010.

über das wahrscheinliche Vorhandensein zweier isomeren β-Picoline. Eine Zusammenstellung der verschiedenen beobachteten Siedepunkte ergiebt:

144° —146°,	synthet. Base nach Zanoni's Methode	(Zanoni).[1]
141,5°—143,5°,	„ „ „ „ „	(Hesekiel).[2]
142° —144°,	„ „ „ „ „	(Landolt).[3]
140° —142°,	„ „ „ „ „	(Bachér).[4]
140° —141°,	β-Picolin aus animalischem Theer	(Weidel).[5]
144° —148°,	β-Picolin aus Steinkohlentheer	(Mohler).[6]
und 142° —143°,	β-Picolin aus Strychnin und aus Brucin.	

Eine nennenswerthe Differenz in den Siedepunkten tritt also nicht zu Tage, ein Grund zur Annahme zweier isomerer β-Picoline ist absolut nicht vorhanden, war es auch bisher kaum bei der beobachteten völligen Gleichheit der Salze. Alle bis jetzt bekannten β-Picoline jedwelcher Herkunft sind als völlig identische Körper zu betrachten.

Die Produkte der Destillation von Strychnin mit Kalk sind also der Hauptsache nach Wasserstoff, Aethylen, Ammoniak, Aethylamin, Scatol, β-Picolin und wahrscheinlich β-Aethylpyridin.

Nachtrag. Vorstehende Abhandlung war bereits zum Druck gegeben, als das Heft 13 der Berichte auf S. 2688 eine Mittheilung Ladenburg's brachte, in welcher derselbe auf Grund meiner früheren Resultate, die er bei einer Wiederholung meiner Versuche bestätigt fand, zur Annahme zweier isomerer β-Picoline gelangt, eines β-Picolins und eines β'-Picolins, auf welch' letztere Weise er meine aus Strychnin erhaltene Base bezeichnet. In obiger Mittheilung werden die von Ladenburg aufgeführten Thatsachen widerlegt, somit auch die daraus gezogenen Consequenzen über die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe und die Constitution des Benzols.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Nachdem die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, wie bereits früher mitgetheilt[7]), zu keinem positiven Resultate geführt hatte hinsichtlich der Art und Weise der Bindung des Sauerstoffs im Strychninmolekül, wurde es mit Phosphorpentachlorid versucht. Auch unter dem Einfluss dieses Agens blieben die beiden Sauerstoffatome im Strychnin intact, dagegen

[1]) Ber. **15**, 528. [2]) Das. **18**, 3091. [3]) Das. **19**, 157.
[5]) Das. **21**, 293. [6]) Das. **12**, 1989. [6]) Das. **21**, 1006.
[7]) Das. **20**, 813.

fand Substitution von Wasserstoff durch Chlor statt, und konnte so ein Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3$, erhalten werden, sowie ein höher gechlortes, nicht mehr basische Eigenschaften zeigendes Produkt.

Pelletier[1]) hatte zuerst durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem fein zerriebenes Strychnin suspendirt war, oder auch in die wässrige Lösung eines Strychninsalzes (1:100) ein in Alkohol leicht lösliches und daraus in fast mikroskopischen Nadeln krystallisirendes, chlorhaltiges Produkt erhalten, welches er selbst nicht für eine Chlorverbindung des Strychnins ansah, sondern für ein Zersetzungsprodukt desselben, das indess nach den analytischen Resultaten wohl als ein Gemenge mehrfach gechlorter Strychnine zu betrachten ist. In ähnlicher Weise erhielt später Laurent[2]) ein Monochlorstrychnin und ebenso haben in neuerer Zeit Richet und Bouchardat[3]) bei Einwirkung von Chlor auf Strychnin durch Abgrenzung der Chlormenge (2 Chlor auf 1 Mol. Strychnin) ein Monochlorstrychnin mit nur noch schwach basischen Eigenschaften, aber noch salzbildungsfähig und durch erschöpfende Behandlung mit Chlor ein Gemenge von Dichlor- und Trichlorstrychnin erhalten. Letztere wurden getrennt mittelst säurehaltigem Wasser, in welchem nur das zweifach gechlorte Produkt sich löste, ohne indess bestimmte Salze zu bilden, während das Trichlorstrychnin sich gar nicht mehr mit Säuren verbindet, sich auch nur sehr wenig löst in säurehaltigem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, dagegen leicht in Aether und in Chloroform. Alle drei Chlorstrychnine sollen mit alkoholischem Kali ohne Chlorverlust übergehen in Hydrochlórstrychnine, analog der Bildung von Trihydrostrychnin nach Gal und Étard.

Die Behandlung von Strychnin mit Phosphorpentachlorid geschah nun in der Weise, dass das getrocknete und gepulverte Chlorhydrat mit der 4—5fachen Menge Pentachlorid zusammengerieben, in einen Kolben gebracht, mit völlig trockenem Chloroform übergossen und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erhitzt wurde, so lange noch merkliche Mengen von Salzsäure entwichen. Zur Zerstörung der Chlor-

---

[1]) Ann. Chem. 29, 48. [2]) Das. 69, 14.
[3]) Compt. rend. 91, 990.

phosphorverbindungen wurde dann in Wasser eingetragen, das Chloroform abdestillirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers hinterblieb ein in Alkohol leicht lösliches Produkt, das mit Salzsäure ein schön krystallisirendes Chlorhydrat lieferte und durch Umkrystallisation des letzteren gereinigt wurde.

Das Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung seines Chlorhydrates als amorpher, weisser Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen an der Luft allmählich sich röthet und etwas dunkler färbt. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht und unter Rothfärbung in Alkohol und scheidet sich daraus mikrokrystallinisch wieder ab. Die Färbung erwähnen auch Richet und Bouchardat bei ihrem dreifach gechlorten Strychnin, von dem sich das vorliegende indess wesentlich unterscheidet, sowohl in seinen Reactionen, als auch namentlich in seiner Fähigkeit, wohl charakterisirte Salze zu bilden, und hierin viel eher mit deren Monochlorprodukt Aehnlichkeiten aufweist. So besitzt es noch den bitteren Geschmack des Strychnins, wenn auch weniger intensiv, zeigt dieselbe Färbung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wie Strychnin selbst und giebt ausserdem mit Salpeter-Schwefelsäure eine ähnliche, schön blauviolette Farbenreaction, nur dass hierbei der Uebergang in Gelb rascher erfolgt. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden; der Körper färbt sich allmählich dunkler beim Erhitzen und zersetzt sich augenscheinlich ohne zu schmelzen.

Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3 . HCl$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3 . HCl$:	Gefunden[1]: 1.	2.	3.	4.	5.
C	53,2	53,4	53,4	53,7	—	—
H	4,4	5,2	4,8	4,7	—	—
N	5,9	—	—	—	6,4	—
Cl	29,8	—	—	—	—	29,8

Das Platinsalz bildet einen blassgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

[1]) Siehe Ber. **20**, 814.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen, glänzenden Blättchen.

Ein Produkt mit höherem Chlorgehalt von nicht mehr basischen Eigenschaften wird erhalten, wenn man in der oben geschilderten Weise Phosphorpentachlorid in grösserem Ueberschuss (7—8fache Menge des angewandten Strychninchlorhydrates) einwirken lässt; das Endprodukt der Reaction enthält nun keine salzbildende Base mehr. Nach dem Eintragen in Wasser und Abdestilliren des Chloroforms erhält man eine gelbliche, krümelige Abscheidung, während die stark saure Flüssigkeit nur noch Spuren gelöst enthält, welche auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss in Flocken ausfallen. Das in Säuren unlösliche Reactionsprodukt enthält eine beträchtliche Menge harziger Substanzen. Die Gewinnung eines reinen zur Analyse geeigneten Körpers von einheitlichem Charakter bietet grosse Schwierigkeiten und liefert nur minimale Ausbeuten, doch konnte ein Körper isolirt werden, der in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, leicht sich löst in Benzol; auf Zusatz von absolutem Alkohol zu der heissen Lösung in Benzol scheidet er sich beim Abkühlen in langen, dünnen, farblosen Nadeln ab, welche in Wasser unlöslich sind und nichts mehr von dem bittern Geschmack des Strychnins zeigen. Auch in Säuren ist dieser Körper unlöslich, bildet keine Salze mehr, giebt aber noch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung wie Strychnin, nur dass diese rasch übergeht in ein schönes Kirschroth; eine ähnliche Farbenreaction mit Salpeter-Schwefelsäure wie das Trichlorstrychnin zeigt dieser Körper nicht.

1. 0,1199 Grm. gaben 0,2154 Grm. CO_2 und 0,0484 Grm. H_2O.
2. 0,2014 Grm. gaben 0,2543 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für		Gefunden:	
	Tetrachlorstrychnin:	Pentachlorstrychnin:	1.	2.
C	53,4	49,8	48,9	—
H	3,8	3,3	4,4	—
Cl	30,0	34,9	—	31,1

Trotzdem dieser Körper ziemlich glatt bei 224° unter Dunkelfärbung schmilzt, scheint er nach den Resultaten dieser Analysen gleichwohl kein einheitliches Product zu sein, vorausgesetzt, dass er überhaupt noch ein gechlortes Strychnin ist

und nicht etwa ein gechlortes, kohlenstoffärmeres Zersetzungsprodukt.

Bei der schwierigen Beschaffung des Materials, bei den minimalen Ausbeuten wurde einstweilen auf eine weitere Untersuchung des hier vorliegenden Körpers verzichtet. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Strychnin dürfte nach diesen Ergebnissen als ausgeschlossen zu betrachten sein.

Mehr Aussicht auf Erfolg, einen Einblick zu erlangen in die Constitution der Strychnosbasen, bietet die in Angriff genommene Oxydation mit Permanganat. Das Strychnin wird von diesem Oxydationsmittel rasch angegriffen. Bei der Ausführung des Oxydationsprocesses unter Anwendung einer Kältemischung wird eine Säure gebildet, die leider bis jetzt noch nicht in krystallinischen Zustand zu bringen war. Sie bildet schwer lösliche, amorphe Salze mit Kupfer und Silber.

---

2. Ueber Brucin;

von

L. Berend und **C. Stoehr.**

Um eventuell eine neue Quelle zu erschliessen für das uns durch seine Siedepunktsdifferenzen interessant gewordene β-Picolin, unterwarfen wir auch das verwandte und hinsichtlich seiner Constitution dem Strychnin wohl sehr ähnliche Brucin der Destillation mit Kalk in der gleichen Weise, wie dies beim Strychnin ausgeführt worden war. Die Produkte der Destillation von Brucin mit Kali hat zwar Oechsner de Coninck[1]) bereits eingehend untersucht, merkwürdiger Weise aber unter den erhaltenen Pyridinbasen ein niedereres Homologe als Lutidin nicht gefunden, während doch das Strychnin ein solches, eben das β-Picolin, fast als alleinige Base der Pyridinreihe liefert.

Die Ausführung der Destillation war die gleiche wie beim Strychnin; sie wurde zuerst vorgenommen in weiten, schwer

[1]) Ann. Chim. **27**, 433 u. 507 (1882).

schmelzbaren Glasröhren, dann in einer flachen Kupferretorte, die jedesmal beschickt wurde mit einem innigen Gemenge von 50 Grm. Brucin mit 150 Grm. gelöschtem Kalk.

Die gasförmigen Produkte des Destillationsprocesses waren auch hier Wasserstoff, Aethylen und Ammoniak. Die flüssigen Destillate bestanden nicht aus zwei Schichten, wie beim Strychnin, sondern bildeten eine homogene, farblose Flüssigkeit, in und auf welcher gelbliche Oeltröpfen schwammen; an der Luft färbte sich dies Destillat indess rasch dunkel und nahm schliesslich eine tief braunrothe Färbung an.

Die gesammelten Destillate aus 2 Kilogrm. Brucin wurden nun folgendermaassen verarbeitet. Die Gesammtmenge wurde mit Salzsäure sauer gemacht und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Dabei ging nur eine unbeträchtliche Menge in Wasser unlöslicher, kohlenwasserstoffartig riechender Oeltröpfchen über, die sich allmählich dunkel bis braun färbten; daneben trat der Geruch nach Scatol auf. Mittelst Pikrinsäure konnte auch eine geringe Menge des rothen Scatolpikrates isolirt werden, zu einer analytischen Untersuchung reichte diese Menge indess nicht aus.

Nach dieser Destillation im Dampfstrom wurde die saure Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, der gelöste Aether durch Kochen wieder verjagt, die gesammte Base mit Kali in Freiheit gesetzt und abdestillirt. Das wässrige Destillat enthielt nun sowohl Ammoniak und Aminbasen, worauf schon der intensive Fischgeruch hindeutete, sowie die Basen der Pyridin- eventuell Chinolinreihe. Zur Trennung beider wurde festes Kali zugegeben, bis die flüssigen Basen sich als Oel an der Oberfläche abgeschieden hatten und im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen und abgetrennt werden konnten. Ammoniak und Aminbasen bliebèn bei dieser Operation fast vollständig, wenigstens zum weitaus grössten Theil in der kalisch-wässrigen, mit Aether extrahirten Flüssigkeit zurück und wurden nach weiterem Zusatze von Kali unter Vorlage von verdünnter Salzsäure daraus abdestillirt. Beim Abdampfen des salzsauren Destillates hinterblieb ein krystallinisches Produkt, das beim Behandeln mit absolutem Alkohol Salmiak hinterliess. Die alkoholischen Auszüge wurden wie beim Strychnin mehrmals zur Trockne abgedampft und von neuem

mit absolutem Alkohol aufgenommen, bis kein Salmiak mehr hinterblieb und so schliesslich ein leicht zerfliessliches, im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrendes Chlorhydrat gewonnen.

Ein daraus dargestelltes Platinsalz erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren als Methylamin-Platinchlorid.

0,1819 Grm. hinterliessen 0,0756 Grm. Pt.

	Ber. f. $(CH_3.NH_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	41,27	41,56 %.

Nicht wie beim Strychnin war also Aethylamin, sondern Methylamin bei dieser Destillation entstanden.

Die Pyridinbasen wurden nun ihrer Lösung in Aether mittelst Salzsäure entzogen, die stark salzsaure Lösung vom Aether getrennt, vom gelösten Aether durch Kochen befreit und mit Natriumnitrit behandelt. Durch diese Behandlung sollten etwaige secundäre Pyridinbasen abgetrennt, noch vorhandenes Ammoniak oder Methylamin zerstört werden. Eine Nitrosoverbindung wurde nur in sehr geringen Mengen als rothgelbes Oel abgeschieden und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether isolirt. Nach längerem Kochen zur Vertreibung des gelösten Aethers, Zerstörung von Ammoniumnitrit u. s. w. wurden jetzt die so gereinigten tertiären Basen der Pyridinreihe mittelst Kali aus ihrer salzsauren Lösung abgeschieden und abdestillirt.

Ein von dieser Gesammtbase dargestelltes, sehr schön krystallisirtes Quecksilbersalz ergab bei der Analyse Werthe, welche in der Mitte liegen zwischen den für Picolin und für Lutidin berechneten.

1. 0,2859 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1214 Grm. CO_2 und 0,0362 Grm. H_2O.

2. 0,2635 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1134 Grm. CO_2 und 0,0337 Grm. H_2O,

	Berechnet für		Gefunden:	
	C_6H_7N:	C_7H_9N:	1.	2.
C	10,73	12,26	11,57	11,72 %
H	1,17	1,45	1,40	1,40 „

In der Hauptsache schien also ein Gemenge beider Homologen vorzuliegen. Die Base wurde nun mit festem Kali abgeschieden, über Stangenkali gut getrocknet und der fractio-

nirten Destillation unterworfen. Aus den 2 Kilogrm. Brucin waren erhalten worden 42 Grm. wasserfreie, schwach gelb gefärbte Base.

Bei ihrer Destillation trat zunächst etwas Ammoniak auf, das Thermometer stieg rasch gegen 140°, von 145° an begann die Base überzugehen und bis 155° wurden 16,5 Grm. erhalten. Bei steigender Temperatur geschah das Auffangen von 5 zu 5 Grad bis 180°; die einzelnen Fractionen wurden immer kleiner und von 180°—200°, als letzte Fraction, destillirte nur noch ca. 1 Grm.; der Destillationsrückstand, ein braunes Liquidum, betrug gegen 2 Grm. Diese fractionirte Destillation wurde fünfmal wiederholt, und nach der sechsten Fractionirung war eine Trennung erreicht, soweit diese durch solche Destillationen überhaupt erreichbar. Die Mengen der einzelnen Fractionen betrugen jetzt

14	Grm.	bis	149° (10 Grm. bis 145°)
4,3	„	von	149°—155°
3,3	„	„	155°—160°
12,2	„	„	160°—166°
2,1	„	„	166°—170°
1,5	„	„	170°—175°
1	„	„	175°—190°

Auch das Ergebniss dieser Destillationen zeigt, dass im Wesentlichen Picolin und Lutidin erhalten worden waren, mindestens 80% der Gesammtbase. Dies Resultat ist insofern auffallend, als Oechsner de Coninck bei der Destillation von Brucin mit Kali ein Basengemenge erhielt (500 Grm.), von dem nach 10maliger fractionirter Destillation nur geringe Mengen unterhalb 160° übergingen, die Hauptquantität (355 Grm. von 500 Grm. also 71%) den Siedepunkt 230°—275° zeigte, während wir eine über 200° siedende Base überhaupt nicht erhielten.

Die Analyse der ersten Fraction ergab:

1. 0,1266 Grm. gaben 0,3576 Grm. CO_2 und 0,1008 Grm. H_2O.
2. 0,1420 Grm. gaben 0,4007 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_6H_7N:	Gefunden: 1.	2.
C	77,41	77,01	76,97 %
H	7,52	8,84	8,23 „

Ein aus dieser Fraction dargestelltes Quecksilbersalz, sowie Platinsalz zeigten ganz die Eigenschaften der β-Picolinsalze. Das Platinsalz wurde in einer ersten und einer zweiten Krystallisation analysirt.

I. Krystallisation.

1. 0,6369 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—105° 0,0212 Grm.
2. 0,1761 Grm. dieses so getrockneten Salzes hinterliessen 0,0576 Grm. Pt.

II. Krystallisation.

3. 0,5013 Grm. lufttrocknes Salz verloren in 5 Stunden, erst auf 60°—80° erhitzt, dann steigend bis 105°, 0,0148 Grm.
4. 0,1763 Grm. dieses so getrockneten Salzes hinterliessen 0,0576 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
H_2O	2,94	3,32	—	2,95 %	—
Pt	32,67	—	32,70	—	32,67 %.

Die gesammte Basenmenge der ersten Fraction wurde nun in das Quecksilbersalz verwandelt, und nach 4maligem Umkrystallisiren desselben ein Produkt erhalten, das bei 140° anfing weich zu werden und bei 142°—143° schmolz. Dieses Salz (76,5 Grm.) lieferte beim Zerlegen mit Kali 10,5 Grm. trockne, wasserfreie Base. Beim Destilliren derselben stieg das Thermometer rasch gegen 140°; es destillirten

0,5 Grm. bis 142°
8 „ von 142°—144° (das meiste zwischen 142°—143°)
1,6 „ von 144°—150° und

zurück blieben nur einige fast farblose Tropfen.

Der Siedepunkt dieser Base, welche durch ihre Salze hinlänglich als β-Picolin charakterisirt ist, wurde also bei 142°—143° gefunden in vollständiger Uebereinstimmung mit der gleichen Base aus Strychnin. Das spec. Gewicht dieser Base vom Siedep. 142°—144° wurde gefunden zu 0,9756 bei 0° bezogen auf Wasser von 4°; Zanoni fand dafür 0,9771.

Eine zweite Base hatte sich augenscheinlich in der 10 Grm. betragenden Fraction 160°—166° angesammelt. Die Zwischenfractionen, wohl Gemenge beider, wurden einstweilen zurückgestellt, jene 10 Grm. aber gleich der ersten Fraction in das Quecksilbersalz verwandelt, das in grossen, derben Nadeln oder gestreiften Nadelbündeln krystallisirt, im Aeussern ganz dem Picolinsalz ähnlich sieht, jedoch schwerer löslich ist in Salz-

säure enthaltendem Wasser und weit niedriger schmilzt, etwa bei 125°.

0,3286 Grm. gaben 0,1492 Grm. CO_2 und 0,0562 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_7H_9N.HCl+2HgCl_2$:	Gefunden:
C	12,26	12,38 %
H	1,45	1,88 „.

Die aus einer kleinen Quantität dieses Quecksilbersalzes regenerirte Base lieferte ein Platinsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2+PtCl_4$, welches wasserfrei krystallisirt.

0,1915 Grm., bei 115° getrocknet, hinterliessen 0,0597 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,20	31,17 %.

Diese Base ist also ein Lutidin, welches wir schon jetzt mit ziemlicher Sicherheit als β-Aethylpyridin betrachten dürfen. Einstweilen haben wir auf die Isolirung der Base verzichtet, um noch ein grösseres Quantum Brucindestillat in Arbeit zu nehmen; sie selbst wie ihr Hexahydroprodukt soll dann einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

Es liefert also das Brucin ebenso wie das Strychnin bei der Destillation mit Kalk hauptsächlich β-Picolin und in annähernd gleicher Menge ein Lutidin, wahrscheinlich β-Aethylpyridin, andere Pyridinbasen nur in verschwindender Menge, Chinolinbasen gar nicht.

---

3. Ueber α-Picolin und α-Isobutylenpyridin;

von

C. Stoehr.

Das α-Picolin ist zwar schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen; gleichwohl begegnete ich gelegentlich meiner Versuche, das aus Strychnin erhaltene Picolin mit einem der drei isomeren methylirten Pyridine zu identificiren, Angaben über diese Base, resp. deren Platinsalz, welche einer Berichtigung bedürfen, was bei dieser Gelegenheit geschehen möge.

Das zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwandte α-Picolin entstammte dem Picolin des Theeröls. Aus der Fraction 128°—133° erhält man diese Base leicht rein mit Hülfe ihres Quecksilbersalzes. Ich fand es dabei vortheilhaft, das Quecksilbersalz aus nicht zu stark salzsaurer Lösung abzuscheiden mittelst einer kalten, gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid und das blättrige Salz aus Wasser, das 5%—6% verdünnte Salzsäure enthält, umzukrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt. Auf diese Weise erhält man das α-Picolin als eine gleich dem Pyridin mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit, welche constant bei 128° siedet (Thermometer nur bis zum Nullpunkt im Dampf).

Das Platinsalz, $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$, dieser Base zeigte nun bezüglich seines angeblichen Wassergehaltes, seiner Krystallform, seines Schmelzpunktes, sowie seiner Löslichkeit beträchtliche Abweichungen von allen bisherigen Angaben.

Nach Weidel[1]) soll das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser, aus stark salzsaurer Lösung auch wasserfrei sich abscheiden, und Seyfferth[2]) erhielt es in einem Falle auch mit 2 Mol. Krystallwasser. Ein solcher Krystallwassergehalt konnte nun an diesem aus reinstem Material dargestellten Platinsalz in keinem Falle beobachtet werden, gleichviel, ob dasselbe direct aus concentrirteren Lösungen gefällt wird oder sich aus verdünnteren Lösungen allmählich abscheidet bei überschüssigem oder unzureichendem Platinchlorid, ob es umkrystallisirt wird aus reinem Wasser oder salzsäurehaltigem, in der Hitze oder Kälte sich abscheidet. Beim directen Ausfällen erhält man das Salz in sechsseitigen, zumeist langgestreckten, mikroskopischen Täfelchen. In schönster Ausbildung scheidet es sich ab beim langsamen Krystallisiren aus verdünnter wässriger Lösung mit Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Man erhält so z. Thl. sehr grosse, meist tafelförmig ausgebildete, glänzende Krystalle; einzelne Krystallindividuen erreichten ein Gewicht von über 1 Grm. und boten Flächen von ca. 1 Quadratcentim.

0,1600 Grm., an der Luft getrocknet, hinterliessen 0,0524 Grm. Platin.

	Ber. f. $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	32,67	32,50 %.

[1]) Ber. **12**, 1989

[2]) Dies. Journ. [2] **34**, 248.

Die krystallographische Bestimmung verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. Haushofer-München; er theilt darüber folgendes mit:

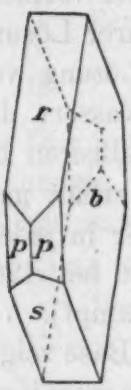


Fig. 1.

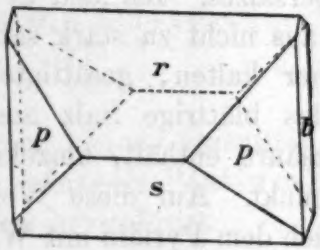


Fig. 2.

Krystallsystem: monoklin.
$a:b:c = 0{,}6636:1:0{,}9078$
$\beta = 72^\circ\ 46'$.

Lebhaft glänzende Krystalle von der Farbe des Kalibichromates mit den Flächen $-P\infty$ (101) = r, $P\infty$ (10$\bar{1}$) = s, ∞P (110) = p, $\infty P\infty$ (010) = b; entweder tafelförmig durch Vorwalten der Fläche b (Fig. 1) oder flach domatisch durch Vorwalten der Flächen r und s ausgebildet (Fig. 2). Bisweilen, wenn r, s und p im Gleichgewicht entwickelt sind, gewinnen die Krystalle den Habitus einer quadratischen Pyramide; oft ist auch die Fläche r so sehr vorwaltend, dass die Krystalle nach ihr tafelförmig erscheinen. An einem einzigen Krystall wurde an der Kante $s\,b$ die Fläche der Pyramide 2P äusserst dürftig ausgebildet beobachtet. Die Fläche s ist in der Regel gewölbt; der Werth des Winkels $r:s$ ist das Mittel aus den Messungen an 16 Krystallen.

	Gefunden:	Berechnet:	
$r:s = (101)(10\bar{1}) =$	*108° 27′	—	(Mittel aus 16 Beobacht.)
$r:s' = (101)(\bar{1}01) =$	71° 32′	71° 33′	
$r:p = (101)(110) =$	*137° 6′	—	
$p:p = (110)(1\bar{1}0) =$	*115° 16′	—	
$p:s = (110)(10\bar{1}) =$	129° 9′	129° 6′	

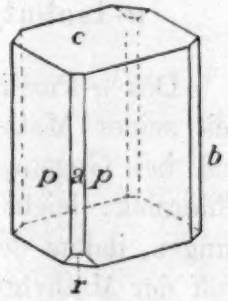
Demnach beruhen die krystallographischen Messungen Ditscheiner's an dem Weidel'schen Platinsalz ebenso auf Irrthum, wie dies für dessen Angaben über β-Picolinplatin bereits früher nachgewiesen wurde, und es ist merkwürdig, wie S. Wleugel[1]) bei einer vergleichenden Untersuchung von α-Picolinplatin mit diesen irrigen Resultaten Uebereinstimmung fand.

Um hierüber womöglich Aufklärung zu geben, stellte ich nun das Platinsalz dar aus unreinem α-Picolin vom Siedepunkt 128°—134° und erhielt so ein Salz in kleinen, glänzenden Krystallen, welche in der That 1 Mol. Krystallwasser enthielten

[1]) Ber. **16**, 2980.

(gefunden 3,10%, berechnet 2,93%), wasserfrei bei 194°—195° schmolzen und in ihren Krystallformen zwar nicht völlige, aber so nahe Uebereinstimmung zeigten mit den Angaben von Ditscheiner, dass beide Körper als identisch zu betrachten sind. Auch diese krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. Haushofer-München, der folgendes darüber mittheilt:

Krystallsystem: monoklin.
$a : b : c = 0{,}9758 : 1 : 1{,}3270$
$\beta = 76° 47'$.



Herrschende Combination $\infty P\,(110) = p$, $0P\,(001) = c$; in sehr untergeordneter Weise auch $\infty \breve{P} \infty\,(010) = b$, selten $\infty \breve{P} \infty\,(100) = a$; an einem einzigen Krystall wurde die Fläche $\breve{P} \infty\,(10\bar{1}) = r$ beobachtet. Sehr vollkommen spaltbar parallel der basischen Fläche c.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p$ (über a)	= *91° 24′	—
$p : c$	= *99° 25′	—
$r : c$	= *118° 38′	—
$p : b$	= 134° 18′	134° 16′.

Auf dünnen Spaltungsblättchen nach c kommt im convergenten polarisirten Lichte die Interferenzfigur einer optischen Axe nahezu central zur Erscheinung. Auffallend ist, dass die Auslöschungsrichtungen auf p und b der Verticalaxe parallel liegen, sowie, dass die Aetzformen auf c als disymmetrische Rechtecke erscheinen.

Während also das Salz bei reinem Material stets wasserfrei krystallisirt, scheint durch die Gegenwart anderer Basen, deren Platinsalze vielleicht mit Krystallwasser krystallisiren, eine solche Wasseraufnahme auch bei dem α-Picolinplatinchlorid veranlasst zu werden.

Was weiter den Schmelzpunkt betrifft, so liegt derselbe nicht bei 178°, wie mehrfache Angaben besagen[1]), sondern das Salz schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung bei 195°, zeigt also annähernd gleichen Schmelzpunkt wie β-Picolinplatinchlorid.

Seine Löslichkeit in Wasser ist nicht geringer als jene

[1]) O. Lange, Ber. 18, 3438; Ladenburg, Ann. Chem. 247, 7; Dürrkopf u. Schlaugk, Ber. 21, 298.

des β-Picolinplatinsalzes, wie Weidel[1]) meint, das Verhältniss ist vielmehr umgekehrt. Nach approximativen Bestimmungen löst sich 1 Thl. α-Picolinplatinchlorid in etwa 25—26 Thln. mit Salzsäure angesäuertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, während β-Picolinplatinchlorid eine weit grössere Menge Wasser gebraucht.

α-Isobutylenpyridin, $C_5H_4N.CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

Das α-Picolin ist ausgezeichnet durch die Reactionsfähigkeit seiner Methylgruppe; es bildet in höherer Temperatur und bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln, wie Chlorzink, leicht Condensationsprodukte mit Carbonylverbindungen, indem der Sauerstoff der Carbonylgruppe mit Wasserstoff der Methylgruppe als Wasser austritt und die Reste sich zusammenlagern unter Bildung eines ungesättigten Atomcomplexes. Diese Reactionsfähigkeit einer in α-Stellung zum Stickstoff befindlichen Methylgruppe der Pyridin- und Chinolinbasen wurde zuerst beobachtet beim Chinaldin. Durch Erhitzen mit Pthalsäureanhydrid und Chlorzink erhielten daraus Jacobsen und Reimer[2]) das Chinophtalon (Chinolingelb), durch Erhitzen mit Benzaldehyd das Benzylidenchinaldin. In analoger Weise stellten sie aus α-Picolin Pyrophtalon dar und zeigten, dass auch Benzaldehyd mit α-Picolin ein ähnliches Produkt liefert wie mit Chinaldin, welches dann von Baurath[3]) näher untersucht wurde. Ladenburg[4]) benutzte die Reaction zur Darstellung von Allylpyridin aus α-Picolin und Paraldehyd.

Aus Ketonen und solchen in α-Stellung methylirten Pyridinbasen sind bisher derartige Condensationsprodukte noch nicht dargestellt worden, doch war von vornherein ein analoger Verlauf des Reactionsprocesses wie bei Säureanhydriden und Aldehyden wohl anzunehmen. Ich wählte das einfachste Keton, das Aceton, um dessen Condensationsprodukt mit α-Picolin darzustellen und zu weiteren Versuchen zu verwenden. Es war zu erwarten, dass die Bildung einer ungesättigten Pyridin-

---

[1]] Ber. 12, 1989.
[2]) Das. 16, 1085 u. 2602.
[3]) Das. 20, 2719; 21, 818.
[4]) Ann. Chem. 247, 26.

base von der empirischen Formel $C_9H_{11}N$ erfolge nach der Gleichung:

$$C_5H_4N.CH_3 + CO(CH_3)_2 = C_5H_4NCH{=}C(CH_3)_2 + H_2O,$$

eine Base, welche betrachtet werden kann sowohl als ωω-Dimethylderivat des bekannten α-Vinylpyridins oder auch als ein Monomethylderivat des gleichfalls bekannten α-Allylpyridins und welche ich bezeichnen möchte als α-Isobutylenpyridin. Auch Acetophenon und α-Picolin liefern ein solches Condensationsprodukt.

Unter Zugrundelegung vorstehender Bildungsgleichung wurden also zur Darstellung von α-Isobutylenpyridin je 8 Grm. α-Picolin und 5 Grm. Aceton, beide in wasserfreiem Zustande, mit etwas Chlorzink im geschlossenen Rohr auf 250°—260° während der Dauer von 10 Stunden erhitzt. Die Röhren öffneten sich mit wenig oder gar keinem Druck. Der Röhreninhalt, eine ziemlich dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, wurde mit Salzsäure sauer gemacht, die saure Lösung mit Aether extrahirt, der Aether durch Kochen verjagt, im Dampfstrom eine Zeit lang destillirt und nach dem Abkühlen mittelst festem Natronhydrat die Base freigemacht, abdestillirt, aus dem Destillat mit festem Natronhydrat abgeschieden, über festem Kalihydrat getrocknet und destillirt. Der weitaus grösste Theil war unverändertes α-Picolin, und erst nachdem dies wiedergewonnene Picolin (bis 140°) noch zweimal in gleicher Weise behandelt war, wurden aus 300 Grm. anfänglich angewandtem α-Picolin etwa 50 Grm. über 140° zurückbleibende in Wasser unlösliche Base erhalten, 230 Grm. α-Picolin (bis 140° siedend) zurückgewonnen.

Diese 50 Grm. Base wurden über festem Kali sorgfältig getrocknet, wobei sich sowohl die Flüssigkeit wie auch das Kali bald roth färbte. Nach mehrtägigem Stehen über Kali war die Base ganz undurchsichtig und dunkel gefärbt. Bei der fractionirten Destillation wurde aufgefangen zunächst bis 135°, dann von 135°—150°, 150°—170°, 170°—190°, 190°—200° und so weiter von 10° zu 10° bis 240°; zurück blieben nur wenige Tropfen eines schwarzbraunen Oeles.

Die drei ersten Fractionen wiesen die grössere Menge auf, von den höheren betrug am meisten die Fraction 200°—210° (11,5 Grm.). Bei der zweiten Destillation innerhalb derselben Temperaturgrenzen gingen die Fractionen bis 170° fast völlig herunter unter 135° und bei der dritten Fractionirung schwanden die Fractionen bis 190° auf 0,5 Grm. bis 1 Grm. zusammen und oberhalb 190° wurden erhalten:

von	190°—195°	2 Grm.
„	195°—200°	6 „
„	200°—205°	8,5 „
„	205°—210°	4,3 „
„	210°—220°	je 1 „
„	220°—230°	

Bis 135° waren ungefähr 25 Grm. destillirt.

Zur Reinigung und Isolirung der neuen Base wurde nun als zweckmässig erkannt, jede einzelne Fraction für sich in das Quecksilbersalz zu verwandeln. Es lieferten so die Fraction:

190°—195°	9,5 Grm.	Quecksilbersalz,	Schmelzp.	141°—143°,
195°—200°	31,5 „	„	„	143°—144°,
200°—205°	49 „	„	„	143°—144°,
205°—210°	21,5 „	„	„	143°—144°,
und die beiden letzten Fractionen zusammen	7 „	„	„	138°—140°.

Diese Quecksilbersalze fielen meist ölig im ersten Augenblick, nach wenigen Minuten indess schieden sie sich in schönen Nadeln ab, die oft die ganze Flüssigkeit erfüllten. Das Salz der ersten und letzten Fraction wurde bis zum Schmelpunkt 143°—144° umkrystallirt. Aus den Mutterlaugen aller dieser Quecksilbersalze konnte noch eine weitere Quantität reiner Base erhalten werden, indem dieselben gemeinsam mittelst Kali zerlegt wurden, die Base abdestillirt und von neuem übergeführt wurde in das Quecksilbersalz. Es wurden auf diese Weise noch weitere 20 Grm. dieses Quecksilbersalzes vom Schmelzp. 143°—144° erhalten, insgesammt 126 Grm. Quecksilbersalz vom Schmelzp. 143°—144°, die beim Zerlegen mit Kali 15 Grm. über Stangenkali getrockneter Base lieferten, welche über Kali sich schwach gelb färbte und beim Destilliren sich als vollständig einheitlich erwies. Das Thermometer, nur bis zum Nullpunkt im Dampf, stieg bei der Destillation sofort auf 198°—199° und die Gesammtmenge der Base (14 Grm.) destillirte constant bei 200°.

Das α-Isobutylenpyridin ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Oel von schön blauer Fluorescenz und eigenthümlich mildem, nicht unangenehmem Geruch. Seine wässrige Lösung trübt sich schon bei Handwärme unter Abscheidung der Base, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist.

Das spec. Gewicht beträgt 0,9715 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

0,1450 Grm. gaben 0,4334 Grm. CO_2 und 0,1172 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}N$:	Gefunden:
C	81,20	81,51 %
H	8,27	8,96 „

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser wie in Alkohol, kann indess leicht krystallisirt erhalten werden, wenn man die Lösung in wenig absolutem Alkohol mit Benzol versetzt. Es scheidet sich dann in centimeterlangen, gut ausgebildeten, glänzenden Prismen ab, welche über Schwefelsäure verwittern und im wasserfreien Zustande bei 140° — 141° schmelzen zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

Das Platinsalz, $(C_9H_{11}N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$, fällt aus concentrirteren Lösungen als ein Haufwerk zackiger Nadeln; beim Umkrystallisiren aus heisser, wässriger Lösung scheidet es sich in schönen, glänzenden Nadeln oder Prismen ab, die Krystallwasser enthalten, beim Trocknen auf dem Wasserbade rasch verwittern und im wasserfreien Zustande sich von 160° ab dunkler färben und bei 163°—164° unter Zersetzung schmelzen.

1. 0,2282 Grm. wasserhaltiges Salz hinterliessen 0,0624 Grm. Pt.
2. 0,5063 Grm. verloren in 4 Tagen über Schwefelsäure 0,0279 Grm.
3. 0,4661 Grm. verloren in 3 Stunden bei 105°—107° 0,0269 Grm.

	Berechnet für $(C_9H_{11}N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pt	27,33	27,34 %	—	—
H_2O	5,06	—	5,51	5,77 %

0,2020 Grm., bei 105° getrocknet, hinterliessen 0,0581 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_9H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,79	28,76 %.

Das Goldsalz, $C_9H_{11}N.HCl + AuCl_3$, fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure als gelber Niederschlag von feinen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit

erfüllen; es ist in Wasser schwer löslich, leichter und ohne Zersetzung in Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Umkrystallisiren aus ziemlich viel Salzsäure enthaltendem Wasser schmilzt es zum Theil unter Wasser beim Erwärmen, löst sich dann bei stärkerem Erhitzen auf und krystallisirt aus der noch heissen Lösung in schönen, glänzenden, sehr dünnen Krystallblättern, die aus breiten, aneinander gereihten Nadeln bestehen, wodurch die Krystalle ein gestreiftes und zackiges Aussehen bieten.

Das Goldsalz zersetzt sich allmählich, auch in stark salzsaurer Lösung unter Grünfärbung und Abscheidung von metallischem Gold. Auch das trockne Salz färbt sich beim Liegen am Licht und an der Luft, wenn auch sehr allmählich, grün, riecht nach Base, erleidet also offenbar Zersetzung und lässt sich demnach auf die Dauer nicht aufbewahren. Es schmilzt bei 135°—137°.

0,2129 Grm. hinterliessen 0,0886 Grm. Au.

	Ber. f. $C_9H_{11}N.HCl+AuCl_3$:	Gefunden:
Au	41,58	41,61 %

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{11}N.HCl+3HgCl_2$, ist in reinem Wasser schwer löslich, leichter in Salzsäure enthaltendem und, wie bereits erwähnt, besonders geeignet zur Reindarstellung der Base. Es krystallisirt aus der wässrigen, salzsäurehaltigen Lösung in feinen, langen, glänzenden Nadeln, die oft die ganze Flüssigkeit erfüllen. Schmelzp. 144°—145°.

1. 0,2820 Grm. gaben 0,1156 Grm. CO_2 und 0,0496 Grm. H_2O.
2. 0,3692 Grm. gaben 0,1502 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}N.HCl+3HgCl_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	11,00	11,17	11,07 %
H	1,22	1,95	1,57 „.

Das Pikrat fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung der Base in Salzsäure in kleinen, gelben Nadeln aus. Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden, gelben Nadeln; es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, ebenso in Alkohol. Bei 177° schmilzt es zu einem rothgelben Oel, anscheinend ohne Zersetzung.

Die Reductionsprodukte dieser Base, das Isobutylpyridin und das Isobutylpiperidin sollen Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

4. Ueber methylirte Dipyridyle;

von

A. Heuser und C. Stoehr.

I. Abhandlung.

Unter den Pyridinbasen entsprechen die Dipyridyle den Diphenylderivaten der aromatischen Reihe; ihre Bildungsweisen zeigen vielfach Analogien. Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens sind diese Dipyridyle noch wenig untersucht, namentlich nicht in ihren höheren Homologen. Zwar ist gerade ein solches, das sogenannte Parapicolin, durch Anderson[1]) zuerst dargestellt worden, doch kann diese so benannte Base schon mit Rücksicht auf das Ausgangsmaterial, Picolin vom Siedep. 135°, nicht als ein einheitlicher Körper betrachtet werden. Anderson beschreibt sein Parapicolin als ein bei 260°—315° unter theilweiser Zersetzung siedendes, blassgelbes Oel von der Consistenz der fetten Oele, das sich an der Luft braun färbt, unlöslich ist in Wasser, empyreumatischen Geruch zeigt und Salze giebt, die meist nicht krystallisiren. Auch die von F. B. Ahrens[2]) aus Picolin vom Siedep. 128°—134° dargestellte, als Dipicolyl bezeichnete Base war keineswegs rein und einheitlicher Natur in Anbetracht ihrer Charakterisirung als ein bei 295°—298° destillirender, im Destillat zum allergrössten Theil zu äusserst schnell zerfliesslichen Nadeln erstarrender Körper.

Wir haben die Reindarstellung dieser Base unternommen, weil das α-Picolin von allen höheren Homologen des Pyridins am leichtesten und in grösseren Mengen rein zu beschaffen ist, und um an ihr die homologen Dipyridyle zu untersuchen hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Oxydation und auch Reduction. Diese Untersuchungen sind zwar noch nicht zum Abschluss gelangt, müssen aber leider durch den Eintritt der Ferien eine längere Unterbrechung erleiden. Wir theilen daher nachfolgend die bisherigen Ergebnisse mit, aus denen hervorgeht, dass sich

[1]) Ann. Chem. 105, 344.

[2]) Ber. 21, 2929.

ein solches Homologes des Dipyridyls ebenso verhält bei der Oxydation wie die Homologen des Diphenyls, dass nicht wie beim Dipyridyl selbst, resp. den verschiedenen Isomeren ein Pyridinkern der Oxydation zur Carboxylgruppe unterliegt, sondern dass zunächst nur die Seitenketten oxydirt werden unter Erhaltung des Dipyridylkerns.

Statt der unbestimmten Benennung „Dipicolyl" soll diese aus α-Picolin beim Behandeln mit Natrium entstehende Dipyridylbase bezeichnet werden als $\alpha\alpha$-Dimethyl-dipyridyl, wobei zunächst noch unentschieden bleiben soll, welches der isomeren Dipyridyle dem Körper zu Grunde liegt. Nur in dieser Weise lässt sich wohl eine rationelle Bezeichnung der homologen Dipyridyle bei deren ungemeinen Mannigfaltigkeit durchführen.

$\alpha\alpha$-Dimethyl-dipyridyl, $C_{12}H_{12}N_2$.

Die Darstellung der Base geschah nach der bereits von Anderson gegebenen Methode, jedoch mit der Modification, dass wir die Einwirkung des metallischen Natriums bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liessen, unter welchen Umständen nach Anderson keine Einwirkung stattfinden soll. Als Ausgangsmaterial diente reinstes α-Picolin vom Siedep. 128° (uncorr.), das mittelst des Quecksilbersalzes isolirt und gereinigt worden war. Dieses Picolin wurde in völlig wasserfreiem Zustande in Antheilen von je 20 Grm. oder 30 Grm. in Kolben gebracht, hier mit der halben Gewichtsmenge, also 10 Grm., resp. 15 Grm., zu dünnen Streifen geschnittenen metallischen Natriums versetzt und die Kolben verkorkt, da in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Anderson bei wasserfreiem Picolin gasförmige Produkte — etwa Wasserstoff, wie Ahrens meint — nicht auftreten. Bald zeigen sich gelbe bis rothbraune, zuletzt tief indigoblaue Färbungen, das Natrium verliert ziemlich rasch seinen Metallglanz, vergrössert allmählich sein Volumen, blättert auf und nach eintägigem Stehen ist das Ganze zu einer gelblichen, festen Masse verwandelt, die noch weitere 7—8 Tage sich selbst überlassen blieb, ohne weitere sichtbare Veränderung zu erleiden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das feste, bröckliche und sehr hygroskopische Reactionsprodukt in kleinen Antheilen in Wasser eingetragen. Für gewöhnlich ist dabei eine besondere Vorsicht kaum nöthig;

es genügt, den Kolben öfters zu kühlen und umzuschütteln, denn im Innern der Reactionsmasse sind noch kleine Theilchen unveränderten Natriums eingeschlossen, die nach Auflösung der umhüllenden Theile mit dem Wasser in Reaction treten. Durch fleissiges Umschütteln wird indess jede Explosionsgefahr vermieden. Nur in einem Falle zeigte sich ein völlig verändertes und unaufgeklärtes Verhalten. Sobald nämlich das Reactionsprodukt mit Wasser auch nur in Berührung kam, verursachten selbst die kleinsten Theilchen heftige Explosionen, so dass die Kolben unter Knall zertrümmert wurden. Wir nahmen an, dass vielleicht noch zu viel unverändertes Natrium vorhanden sei und erwärmten zur Vervollständigung der Reaction schwach auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Obgleich nun bei der Anordnung des Apparates ein Zutritt von Wasser zu dem Kolbeninhalt nicht denkbar ist, erfolgte doch schon nach kurzer Zeit, als eben die Dämpfe von unverändertem Picolin sich im Kühlrohr zu condensiren begannen, eine Explosion von solcher Heftigkeit, dass der ganze Apparat zertrümmert, das Wasserbad völlig deformirt und die Ringe desselben in die Zimmerdecke hineingetrieben wurden. Die Operation erfordert also bei Anwendung von Wärme Vorsicht. Verarbeitet wurden in dieser Weise vorläufig 160 Grm. α-Picolin.

Ist die Reactionsmasse in Wasser eingetragen, so hat man die Base als ölige Schicht auf der alkalischen Lauge schwimmend; zweckmässig bewirkt man durch weiteren Zusatz von festem Natronhydrat völligere Abscheidung, trennt im Scheidetrichter die Basenschicht ab, trocknet mit festem Kali und unterwirft die getrocknete Base der fractionirten Destillation. Dabei tritt Ammoniak auf und als erstes Destillationsprodukt erhält man bis ca. 150° das unveränderte Picolin, gewöhnlich 50%—60% des Ausgangsmaterials, das dann von neuem der Behandlung mit Natrium unterworfen wird. Von 150° ab destilliren nur noch wenige Tropfen; das Thermometer steigt, ohne dass bis 300° irgend erhebliche Mengen destilliren, nur tritt schwache Ammoniakentwicklung auf. Lässt man jetzt abkühlen, so erstarrt der braungelbe Destillationsrückstand zu einer blättrig-krystallinischen Masse, die sich bei gelindem Erwärmen wieder verflüssigt. Diese Krystallmasse

bringt man zweckmässig in eine tubulirte Retorte und unterwirft sie hier, behufs Reinigung, der Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck. Von 300° an destillirt ein blassgelbes Oel, das in der Vorlage und schon im Retortenhals erstarrt zu einer matt gelb gefärbten krystallinischen Masse. Zwischen 303°—306° destillirte die Hauptmenge — 35 Grm. von 45 Grm. krystallinischem Rohprodukt —, dann begann das Thermometer wieder zu sinken und zurück blieb in der Retorte eine schwarzbraune, nicht flüchtige Masse, die beim Abkühlen fest wurde, in Wasser wie in verdünnter Salzsäure unlöslich war und vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Das krystallinische Destillat ist indess keineswegs ein reines Produkt, ein völlig einheitlicher Körper. In verdünnter Salzsäure löst es sich nicht vollständig; es hinterbleiben, wenn auch in sehr geringer Menge, ölige Tröpfchen eines Kohlenwasserstoffes, dem Geruch nach zu urtheilen. Ausserdem enthält dieses Destillat ganz geringe Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, in Wasser unlöslichen Pyridinbase und grössere Mengen einer nicht flüchtigen Base, die wie die vorige einstweilen nicht näher untersucht wurde und sich von dem Dimethyldipyridyl unterscheidet durch die Leichtlöslichkeit ihres Chlorhydrates in absolutem Alkohol. Zur Reinigung und Isolirung des Dimethyldipyridyls löst man daher zweckmässig dieses zwischen 303°—306° übergegangene Destillat in absolutem Alkohol und leitet trockne, gasförmige Salzsäure in diese alkoholische Lösung. Die Dipyridylbase scheidet sich allmählich als Chlorhydrat ab, während alles Andere in Lösung bleibt. Man filtrirt dasselbe ab und krystallisirt aus absolutem Alkohol um, in dem es in der Kälte schwer und nur beim Kochen löslich ist. Aus dem Filtrat erhält man noch einen weiteren kleinen Antheil, indem man dasselbe zur Trockne eindampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, wobei das Dipicolyl-chlorhydrat als farbloser, krystallinischer Rückstand hinterbleibt.

Aus diesem reinen Chlorhydrat gewinnt man die Base, indem man dasselbe in wenig Wasser löst und mittelst einer ganz concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Die Base scheidet sich dabei als farbloses oder matt gelblich gefärbtes Oel ab, das man mittelst Aether aufnimmt und ab-

trennt von der alkalischen Lauge. Uebrigens ist die Base nicht sehr leicht und in jedem Verhältniss in Aether löslich. Es bedarf mehrfachen Ausschüttelns mit grösseren Mengen alkoholfreien Aethers, um die Base vollständig zu isoliren. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dimethyldipyridyl als blendendweisse, blättrig-krystallinische Masse, die in nicht völlig trocknem Zustande schon bei Handwärme schmilzt und in Wasser sich leicht löst.

Man reinigt die Base durch Umkrystallisiren aus Wasser. Sie scheidet sich daraus ab in grossen, glänzenden, blendendweissen Blättern, die an der Luft getrocknet werden können, also nicht hygroskopisch, noch weniger zerfliesslich sind, wenn auch die letzten Antheile des anhaftenden Wassers schwer weggehen. Im Exsiccator über Schwefelsäure werden sie unter Verlust von Krystallwasser rasch matt und verwittern.

0,5154 Grm. an der Luft getrocknete Base verloren nach 16 stündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure 0,1497 Grm., d. i. 29,04 %, nach weiteren 8 Stunden nichts mehr.

0,1498 Grm. lufttrockene, krystallwasserhaltige Base lieferten beim Verbrennen 0,1176 Grm. Wasser und 0,3050 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2+4H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	28,12	29,04	—
C	56,25	—	55,47 %
H	7,81	—	8,67 „ .

Stimmen diese analytischen Resultate auch nicht gerade sehr scharf, so beweisen sie jedoch hinreichend den Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser; der Mehrgehalt an Wasser, der Mindergehalt an Kohlenstoff ist zurückzuführen auf die Schwierigkeit, die Base völlig trocken zu erhalten ohne auch zugleich Krystallwasser zu entziehen. Andererseits ergab die über Schwefelsäure im Vacuum vollständig entwässerte Base einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt:

1. 0,1334 Grm. gaben 0,0882 Grm. Wasser und 0,3860 Grm. Kohlensäure.

2. 0,1360 Grm. gaben 0,0880 Grm. Wasser und 0,3930 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	78,26	78,86	78,75 %
H	6,52	7,34	7,13 „ .

Die Base zeigt in wässriger Lösung nur äusserst schwach alkalische Reaction, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und specifisch schwerer als Wasser. Sie besitzt in festem Zustande oder gelöst einen nur äusserst schwachen, nicht unangenehmen, charakteristischen Geruch, der in keiner Weise an Pyridinbasen erinnert; deutlicher tritt dieser Geruch hervor beim Erwärmen, besonders in wässriger Lösung. Dabei zeigt die Base die Eigenschaft der meisten Pyridinbasen, nämlich in heissem Wasser weniger löslich zu sein als in kaltem; beim Erhitzen in wässriger Lösung trübt sich dieselbe, und das Dimethyldipyridyl scheidet sich ab in Form eines in Wasser untersinkenden farblosen Oeles, welches beim Abkühlen rasch wieder in Lösung geht. Auch durch Alkalien wird die Base aus ihrer wässrigen Lösung als Oel abgeschieden. Noch leichter als in Wasser löst sich die Base in Alkohol; geringer als in Alkohol ist ihre Löslichkeit in Aether. Auch Chloroform und Benzol lösen leicht. Ein vorzügliches Lösungsmittel zum Umkrystallisiren neben Wasser ist das Ligroïn. Die Base löst sich darin leicht beim Erhitzen und krystallisirt beim Abkühlen in büschelförmig gruppirten, verzweigten Nadeln. Der Siedepunkt der reinen Base wurde nicht nochmals bestimmt; sie charakterisirt sich ja leicht durch ihren Schmelzpunkt. Der Krystallwasser haltende Körper schmilzt bei 37° — 38°, die über Schwefelsäure völlig entwässerte Substanz bei 84° zu einem farblosen Oel, welches beim Abkühlen sofort wieder blättrig-krystallinisch erstarrt.

Mit Jodmethyl bildet die Base ein festes, krystallinisches Additionsprodukt. Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung der Base oder ihres salzsauren Salzes die Abscheidung eines schwer löslichen Bromides. Ferrocyankalium, das von Anderson als charakteristisches Reagens für $\gamma\gamma$-Dipyridyl angeführt wird, giebt keinen Niederschlag, weder in der wässrigen Lösung der Base, noch in der ihres Chlorhydrates; es entsteht nur eine gelbrothe Färbung und allmählich scheiden sich schöne, braunrothe Täfelchen ab (Ferrocyanat?), am schönsten wenn man die wässrige Lösung der Base mit Ferrocyankalium versetzt und nun ein wenig Salzsäure zugiebt; bei Säureüberschuss geht die gelbrothe Färbung allmählich in Blaugrün über. Kocht man die gelbrothe Lösung, so entsteht sofort ein schmutzig blau-

grüner Niederschlag, der auch in kochendem Wasser unlöslich ist, und mit einigen Tropfen Salzsäure in ein schönes Blau übergeht (Berlinerblau?).

Salze.

Das $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl ist eine zweisäurige Base. Die Salze mit Mineralsäuren krystallisiren schön und sind in Wasser sehr leicht löslich. Näher untersucht wurde nur das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$, ist leicht löslich in Wasser mit saurer Reaction, schwer löslich in Alkohol, namentlich in absolutem Alkohol, noch weniger löslich in Aether. In kochendem Alkohol gelöst, krystallisirt das Salz beim Abkühlen in farblosen, glänzenden Blättern, aus verdünnteren Lösungen auch in wohlausgebildeten Krystallen, anscheinend mit Krystallwasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch und schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern sublimirt wie Salmiak.

0,1690 Grm., im Trockenschrank bei Wasserdampftemperatur, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0950 Grm. Wasser und 0,3480 Grm. Kohlensäure.

	Ber. f. $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$:	Gefunden:
C	56,07	56,15 %
H	5,45	6,21 „.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in Wasser äusserst schwer löslich, noch weniger löslich in Alkohol. Bezüglich der Löslichkeit diene als Anhaltspunkt, dass 0,2 Grm. Chlorhydrat in 10 Grm. Wasser gelöst und diese heisse Lösung mit einer gleichfalls heissen Lösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 150 Grm. Wasser versetzt wurde, wobei sich das Pikrat sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag abschied, der sich rasch zu Boden setzte und beim Abkühlen kaum mehr vermehrte. Er wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, aus 150 Grm. Wasser umkrystallisirt und so erhalten etwas über 0,4 Grm. pikrinsaures Salz (berechnet 0,55 Grm.), das aus dieser Lösung sich abschied in einzelnen kleinen, wohlausgebildeten, rautenförmigen Täfelchen oder in centimeterlangen, zackigen, derben

Blättern, aus an- und übereinander gelagerten Täfelchen bestehend. Das Pikrat krystallisirt wasserfrei; beim Erhitzen beginnt es oberhalb 230° missfarbig zu werden, was mit steigender Temperatur zunimmt, und schmilzt, schon ganz dunkel gefärbt, unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung bei 240°.

1. 0,1340 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0446 Grm. H_2O und 0,2224 Grm. CO_2.

2. 0,1224 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0422 Grm. H_2O und 0,2022 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:	Gefunden: 1.	2.
C	44,85	45,22	45,01 %
H	2,80	3,65	3,75 „

Wie das Pikrat, sind auch viele Doppelsalze in Wasser schwer löslich. Durch grosse Krystallisationsfähigkeit zeichnet sich namentlich das Zinndoppelsalz aus, welches aus heisser wässriger oder salzsaurer Lösung in langen, prismatischen Nadeln von glänzend gelber Farbe krystallisirt. Es schmilzt bei 179°—180° zu einer tiefgelben Flüssigkeit, anscheinend ohne Zersetzung.

Das Zinksalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in büschelförmig gruppirten Nädelchen oder Prismen.

Näher untersucht wurden das Platinsalz, das Goldsalz und das Quecksilbersalz, unter denen das Goldsalz noch am leichtesten in Wasser löslich erscheint.

Das Platinsalz, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + PtCl_4$, krystallisirt wasserfrei. Wegen der Schwerlöslichkeit des einmal abgeschiedenen Salzes auch in stark salzsaurem Wasser stellt man es am zweckmässigsten so dar, dass man zu der heissen, sehr verdünnten, ca. 0,5 procentigen Lösung des Chlorhydrates in Wasser eine heisse Lösung von Platinchlorid zugiebt. Die anfangs klare Lösung scheidet rasch beim Abkühlen das Salz ab in grossen, rothgelben, glänzenden Blättern von zackig-farnkrautähnlichem Aussehen; aus 0,5 Grm. Chlorhydrat wurde so erhalten 1 Grm. Platinsalz, berechnet 1,15 Grm. Es schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen über freiem Feuer. Das einmal abgeschiedene Salz löst sich sehr schwer in Wasser, auch bei Zusatz von viel Salzsäure; in Alkohol ist es fast unlöslich.

0,1682 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0.0548 Grm. Pt.

	Ber. f. $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	32,78	32,58 %.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 2AuCl_3$, hat nicht die von Ahrens gegebene Zusammensetzung, zeigt auch in keiner Weise die Zersetzlichkeit, wie sie Ahrens gefunden hat. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt es auf Zusatz von Goldchlorid in feinen, mikroskopischen Nädelchen und kann aus reinem, salzsäurefreiem Wasser umkrystallisirt werden, ohne irgend welche Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt es in tiefgelben, bis centimeterlangen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen beginnt das Salz oberhalb 200° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 209°—210° zu einem rothgelben Oel. In Alkohol ist es noch schwerer löslich als in Wasser, doch gleichfalls ohne Zersetzung.

0,1729 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0788 Grm. Au.

	Ber. f. $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 2AuCl_3$:	Gefunden:
Au	45,51	45,57 %.

Das Quecksilbersalz, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 6HgCl_2$, ist in reinem Wasser äusserst schwer löslich und deshalb vorzüglich geeignet, die Base auch aus verdünnten wässrigen Lösungen abzuscheiden. Leichter löst sich das Salz in salzsäurehaltigem Wasser, krystallisirt aber selbst aus verdünnter heisser Salzsäure, falls die Lösung nicht zu verdünnt ist. Am schönsten krystallisirt das Quecksilbersalz aus salzsäurehaltendem Wasser, in derben, zackigen Blättern, die aus treppenförmig an- und übereinander gelagerten, glänzenden, vierseitigen Täfelchen bestehen. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich von 210° ab dunkler und schmilzt bei 220° zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit.

Das auf dem Wasserbade getrocknete Salz gab folgende analytische Resultate:

1. 0,5058 Grm. gaben 0,1468 Grm. Kohlensäure u. 0,0474 Grm. Wasser.
2. 0,3858 Grm. gaben 0,2820 Grm. Schwefelquecksilber, entspr. 0,2431 Grm. Quecksilber.
3. 0,1492 Grm. gaben 0,1102 Grm. Schwefelquecksilber, entspr. 0,0950 Grm. Quecksilber.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 6HgCl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	7,65	7,90 %	—	—
H	0,74	1,02 „	—	—
Hg	63,77	—	63,01	63,66 %.

α-Methyl-dipyridyl-α-carbonsäure,

$$\overset{\alpha}{C}H_3 . C_5H_3N . C_5H_3N . \overset{\alpha}{C}OOH + 5H_2O.$$

Unterwirft man das dimethylirte Dipyridyl der Oxydation, so wird zunächst nur die eine Methylgruppe angegriffen, in Carboxyl übergeführt unter Bildung einer methylirten Dipyridylmonocarbonsäure.

Die Oxydation der Base wurde ausgeführt mit Permanganat in wässriger Lösung. Zunächst wurde verwandt jenes zwischen 303°—306° erhaltene Destillationsprodukt, nicht die völlig reine Base. Zweimal je 3 Grm. dieses Produktes wurden je in 100 Grm. Wasser gelöst (wobei indess nicht Alles in Lösung ging) und nach und nach je eine Lösung von 11 Grm. Permanganat in 300 Grm. Wasser aus einem Scheidetrichter zufliessen lassen. Die ersten Antheile der Permanganatlösung wurden sofort entfärbt, allmählich nahm der Oxydationsprocess langsameren Verlauf und nach halbtägigem Stehen wurde die ganze Lösung des Oxydationsmittels zugegeben, zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und dann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt bis zum völligen Verbrauch des Permanganats. Nun wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, letzterer mehrere Male mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Kohlensäurestrom eingedampft auf ein kleines Volumen, dann mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Kaliumsulfates eingeengt und letzteres jetzt mittelst Alkohol abgeschieden. Aus dem Filtrat vom schwefelsauren Kali wurde nach Verjagung des Alkohols die Säure mit Hilfe ihres Silbersalzes abgeschieden, welches sich als das zweckmässigste erwies. Das Silbersalz ist fast völlig unlöslich in Wasser und fällt als weisser, amorpher, ziemlich voluminöser Niederschlag aus. Man wäscht sorgfältig mit Wasser aus und zerlegt mit Schwefelwasserstoff, kocht das eingedampfte, etwas gelb gefärbte Filtrat vom Schwefelsilber mit etwas Thierkohle und engt nun die wässrige Lösung der Säure auf ein kleines Volumen ein. Die Säure scheidet sich nun beim Abkühlen krystallinisch ab, hinterlässt jedoch auf dem Platinblech noch einen anorganischen Rückstand. Um sie von diesem zu befreien, lässt man

sie zweckmässig nochmals durch das Silbersalz gehen, und nun krystallisirt die Säure in glänzenden, büschelförmig gruppirten, schwach gelb gefärbten Nadeln, die über Schwefelsäure verwittern, also Krystallwasser enthalten.

1. 0,5696 Grm. verloren nach 20 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure 0,1618 Grm., nach 40 Stunden desgl. 0,1644 Grm., nach 1 Stunde und 2 Stunden bei 103°—110° getrocknet 0,1656 Grm.

2. 0,5852 Grm. verloren über Schwefelsäure und bei 108°—110° getrocknet 0,1702 Grm.

3. 0,1318 Grm., entwässert, gaben 0,0630 Grm. Wasser und 0,3250 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_2\langle^{CH_3}_{COOH} + 5H_2O$:		Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	29,60		29,07	29,08 %	—
C	67,28	f. wasserfreie Säure.	—	—	67,24 %
H	4,67		—	—	5,31 „ .

Diese α-Methyl-dipyridyl-α-carbonsäure giebt wie alle α-Pyridincarbonsäuren mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, schwerer in kaltem und krystallisirt daher ziemlich vollständig aus der heissen, wässrigen Lösung aus; auch in Alkohol löst sie sich leicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 193° unter Kohlensäureentwicklung. Noch glatter erfolgt die Abspaltung des Carboxyls beim Erhitzen der Säure mit Eisessig.

α-Methyl-dipyridyl,

$CH_3 . C_5H_3N . C_5H_4N$.

α

Diese Base entsteht, wie wir eben gesehen haben, beim Erhitzen ihrer Carbonsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohr während 2—3 Stunden auf 180°—190°. Das Rohr öffnet sich unter schwachem Druck; der Inhalt zeigt nicht mehr die Eisenvitriolreaction. Man verjagt den Eisessig auf dem Wasserbade, nimmt mit etwas Wasser auf und scheidet die neu gebildete Base mittelst einer ganz concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron ab. Die ölig abgeschiedene Base zeigt viel Aehnlichkeit, auch im Geruch, mit dem ursprünglichen Körper, dem Dimethyl-dipyridyl und ist ihrer Entstehung gemäss ein Monomethyl-dipyridyl. Die ölig abgeschiedene Base

wird mit alkoholfreiem Aether aufgenommen, worin dieselbe indess noch schwerer löslich erscheint als das dimethylirte Dipyridyl, der Aether verjagt und die zurückbleibende feste Base aus Wasser krystallisirt.

Das Monomethyl-dipyridyl scheint in Wasser leichter löslich zu sein als das Dimethyl-dipyridyl und schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, bei 94° zu einem farblosen Oel, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Ueber diese Base, ihr Oxydationsprodukt, die Dipyridylmonocarbonsäure, sowie über das daraus zu erhaltende Dipyridyl selbst soll demnächst weitere Mittheilung folgen, desgleichen über die Produkte der Reduction.

Kiel, im September 1890.

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

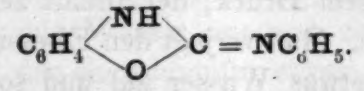
1. Beitrag zur Kenntniss des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols;

von

St. von Chelmicki.

Zu den auszugsweise aus meiner Dissertation[1]) bereits in den Berichten der deutschen chem. Ges. 20, 177 mitgetheilten Daten über das Carbonyl-o-amidophenol und das Thiocarb-o-amidophenol möchte ich noch Folgendes hinzufügen.

1. Verhalten des Carbonylamidophenols gegen Anilin:



Carbonylamidophenol wurde mit Anilin eingeschlossen und auf 200°—210° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck zu bemerken. Der Inhalt, welcher zu einer Krystall-

[1]) St. v. Chelmicki, Ueber das Carbonylamidophenol etc. Bern. Wyss. 1887.

masse erstarrte, wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins und des nicht in Reaction getretenen Carbonylamidophenols mit verdünnter Salzsäure gekocht. Der Rückstand wurde mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute war sehr gering; durch Temperatursteigerung konnte sie nicht erhöht werden.

Die neue, in weissen, spröden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche gegen 230° nicht glatt, nur unter Zersetzung schmilzt, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Eisessig. Von Alkalien und Säuren wird sie nicht gelöst. Die Analyse ergab:

	Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N	13,37	13,46 %—13,49 %.

Mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt, spaltet sich die Verbindung nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{10}N_2O + 2H_2O + 2HCl = C_6H_4\begin{cases}NH_2HCl\\OH\end{cases} + C_6H_5NH_2HCl + CO_2.$$

Mit Chlorkalk in essigsaurer Lösung erhält man einen im Kern zweifach gechlorten Körper $C_{13}H_8Cl_2N_2O$ (ber. 25,41 % Cl; gef. 24,93 % Cl) vom Schmelzp. 276°.

Eine Aethylirung des Anilidokörpers, in der Absicht unternommen, durch Spaltung des Produktes Aufschluss über die Constitution zu erhalten, gelang nicht; in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Jodäthyl behandelt, verändert sich der Anilidokörper nicht; erhitzt man unter Druck, so geht eine tiefeingreifende Zersetzung vor sich.

Welche Constitutionsformel dem Anilidokörper zukommt, wird weiter unten näher erörtert werden.

Anhang. Nitro-carbonyl-o-amidophenol.

$$C_6H_3\begin{cases}NH & (1)\\ O\text{—}CO & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}.$$

Durch Erwärmen von Carbonylamidophenol mit concentrirter Salpetersäure erhält man ein Mononitroprodukt, welches, aus Wasser umkrystallisirt, in gelben, langen Nadeln zu bekommen ist. Die Analyse ergab 15,85 % N statt der für die

Formel berechneten 15,60 % N. — Den Schmelzpunkt des Nitrokörpers habe ich nach mehrfachem Umkrystallisiren stets bei 240°—241° (uncorr.) gefunden. Er weicht demnach ganz beträchtlich von dem Schmelzpunkte des von Bender dargestellten Nitroproduktes ab.

Kocht man den Körper mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak, und die Flüssigkeit färbt sich tief purpurroth. Nach dem Ansäuren tritt heftige Gasentwickelung und Entfärbung ein. Mit Aether lässt sich ein in kleinen, gelben Nädelchen krystallisirender, bei 170° schmelzender, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslicher Körper extrahiren. Aus einer sehr verdünnten Lösung des Körpers fällt Baryumhydroxyd metallglänzende, dunkelrothe Blättchen des Baryumsalzes, das selbst in heissem Wasser unlöslich ist. Nach diesen Eigenschaften ist die neue Verbindung identisch mit dem nichtflüchtigen Nitrobrenzkatechin ($OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4$), welches von Weselsky und Benedikt (Ber. 11, 362) beschrieben ist, und für welches diese Forscher den Schmelzpunkt 168° angeben. Die Verbrennungen ergaben:

	Ber. f. $C_6H_4\langle{}^{NH}_{NO_2}\rangle O\!-\!CO$:	Gefunden:	
C	46,43	46,81	46,09 %
H	3,23	3,42	3,33 „
N	9,06	9,30	—

2. Thiocarb-o-amidophenol: $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C(SH)$.

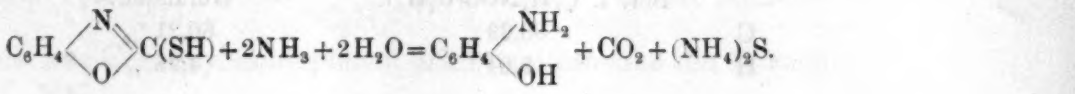
a) Dasselbe wird am bequemsten nach Dünner aus o-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff erhalten. Ich habe es aber auch, nebenbei erwähnt, bekommen durch Erhitzen von o-Oxyphenylallylthioharnstoff mit Salzsäure auf 130°. Dieser Harnstoff entsteht, wenn man o-Amidophenol, in Alkohol suspendirt, mit 1 Mol. Allylsenföl mengt und das Gemisch längere Zeit stehen lässt. Das Amidophenol löst sich vollkommen auf, und der Senfölgeruch verschwindet. Mit Wasser scheidet sich eine weisse Masse ab, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 99° zeigt und sich durch die Analyse als $o\text{-}C_6H_4\langle{}^{NH}_{OH}\rangle CS\langle{}^{NHC_3H_5}$ erweist:

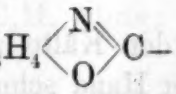
	Berechnet:	Gefunden:
C	57,69	57,45 %
H	5,79	5,87 „
S	15,40	15,25 „
N	13,49	13,59 „.

Dieser Körper lässt sich nicht destilliren, löst sich kaum in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Alkalien.

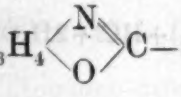
b) Zum Thiocarbamidophenol selbst, das in seinen Eigenschaften schon von Dünner, Kalckhoff u. a. genau beschrieben worden ist, möge nur noch erwähnt werden, dass es, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sich zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Mit Ammoniak auf 200° erhitzt, zerfällt das Thiocarbamidophenol nach der Gleichung:



c) Disulfid  .

Noch besonders hervorgehoben zu werden verdient die leichte Bildung des Disulfids von dem Thiocarbamidophenol[1]), weil ihr die stärkste Beweiskraft für das Vorhandensein der Hydrothionylgruppe (SH) zukommt.

Setzt man zur Lösung des Thiocarbamidophenols in Natronlauge alkoholische Jodlösung, so lange noch Entfärbung stattfindet, so scheidet sich alsbald das in Blättchen vom Schmelzp. 110° krystallisirende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliche Disulfid  ab.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	55,95	56,08 %	
H	2,67	3,13 „	
N	9,36	9,64 „	
S	21,35	21,01	21,29 %.

[1]) Ber. 20, 179.

Das Disulfid verwandelt sich mit Wasser und Natronlauge beim Erwärmen, mit concentrirter Salzsäure nach einigem Stehen, beim Erhitzen sofort in das Thiocarbamidophenol zurück.

d) $C_6H_4\begin{<}N\\O\end{>}C(SC_2H_5)$.

Erhitzt man Thiocarbamidophenol mit der entsprechenden Menge Jodäthyl und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler, so geht die Aethylirung vor sich.

Beim Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen resultirte ein Oel, welches mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt wurde. Der weitaus grösste Theil ging bei 265°—270° über, der aufgefangen zur Analyse diente:

	Ber. f. $C_7H_4NOS(C_2H_5)$:	Gefunden:
C	60,29	60,21 %
H	5,04	4,98 „.

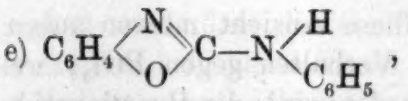
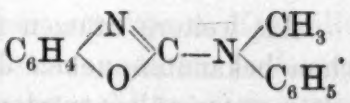
Das Produkt erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse, die schon auf der Hand schmilzt. Es löst sich nicht in Alkalien, bildet mit concentrirter Salzsäure ein unbeständiges Salz, sowie mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, welche durch Wasser zerlegt wird.

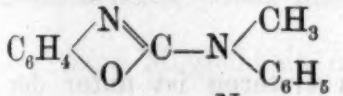
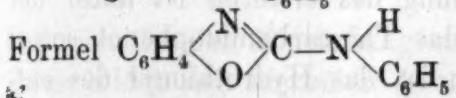
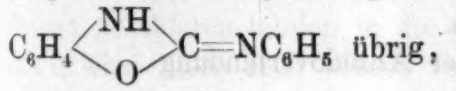
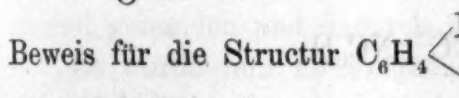
Für die Constitution des Esters ist die Spaltung durch concentrirte Salzsäure bei höherer Temperatur entscheidend. Wie schon Ber. 20, 179 angegeben ist, verläuft die Spaltung nach der Gleichung:

$$C_7H_4NOS(C_2H_5)+HCl+2H_2O=C_6H_4\begin{<}NH_2HCl\\OH\end{>}+C_2H_5(SH)+CO_2.$$

Es hatten sich beim Erhitzen auf 150°—160° bedeutende Mengen Mercaptan gebildet. Ebenso liess sich die entstandene Kohlensäure nachweisen. Von dem zurückgebildeten Amidophenol wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Sie ergab statt 12,84 % N 13,07 % N.

Somit ist das Vorhandensein der Gruppen (SC_2H_5) im Aethylirungsprodukte sicher nachgewiesen.

e)  ,  .

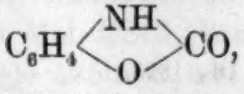
Mit Anilin giebt das Thiocarbamidophenol beim Erhitzen ganz glatt, wie schon Kalckhoff (Ber. 16, 1825) gezeigt hat, einen Anilidokörper, der von dem von mir aus Carbonylamidophenol und Anilin erhaltenen Körper (s. oben) verschieden ist. Da nun der Kalckhoff'sche Anilidokörper mit Jodmethyl und Kalilauge erhitzt den von Kalckhoff direct aus Thiocarbamidophenol und Methylanilin erhaltenen Methylanilidokörper giebt, welcher durch concentrirte Salzsäure bei 200° sich wieder zersetzt unter Bildung von Methylanilin, Amidophenol und Kohlensäure und deshalb die Constitution  besitzt, so kann dem ersteren nur die Formel  zukommen. Für den Anilidokörper aus Carbonylamidophenol bleibt mithin nur die Formel  übrig, welche ihrerseits wieder einen Beweis für die Structur  des Carbonylamidophenols liefert.

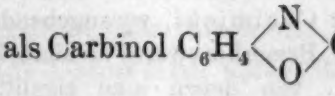
II. Ueber einige Derivate aus den Reihen des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols;

von

Paul Seidel.

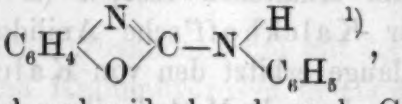
Carbonyl-o-amidophenol und Thiocarb-o-amidophenol gehören zu den heute als tautomer bezeichneten Verbindungen. Der ersteren giebt man vorzugsweise die Formel:



während das Thiocarbamidophenol als Carbinol  angesprochen wird.

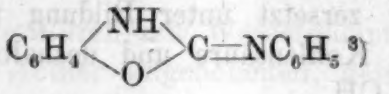
Als weitere Stützen für diese Ansicht müssen ausser den schon bekannten neben dem Verhalten gegen PCl_5, welches weiter unten näher erörtert werden wird, die Reactionen beider Körper mit Anilin angesehen werden.

Das Thiocarbamidophenol liefert mit Anilin äusserst leicht und quantitativ die Verbindung von der Constitution



[1]),

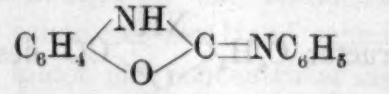
während das Carbonylamidophenol nach Chelmicki[2]) mit Anilin nur sehr schwierig unter Bildung des Körpers



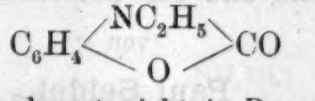
[3]) reagirt.

Die Leichtigkeit der Bildung des ersteren ist unter der Annahme obiger Formel für das Thiocarbamidophenol sofort einzusehen; denn in derselben ist das Hydrothionyl des entstehenden H_2S bereits fertig gebildet; es ist deshalb am Kohlenstoff nur eine Valenz zu lösen.

Die schwierige Bildung der Anilidoverbindung

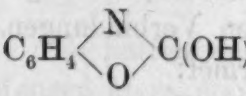


aus dem Carbonylamidophenol dagegen erklärt sich dadurch, dass hier beide Valenzen des an den Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs gelöst werden müssen. Dass dieser letztere Umstand wirklich von Bedeutung ist, wird durch die Thatsache bewiesen, dass das äthylirte Carbonylamidophepol



mit Anilin bis 300° überhaupt nicht in Reaction zu bringen ist.

Für die Frage, ob beim Carbonylamidophenol die Form



existenzfähig ist, dürfte die Erscheinung von

---

[1]) Kalckhoff, Ber. **16**, 1826.

[2]) Chelmicki, vorangehende Abhandlung S. 445.

[3]) Bemerkenswerth ist hierbei die Thatsache, dass die beiden Anilidokörper, von denen man eigentlich Tautomerie erwarten sollte, nur isomer sind.

Wichtigkeit sein, dass die aus Wasser erhaltenen Krystalle an der Luft alsbald ihren Glanz verlieren und sich in lauter kleine Nadeln verwandeln. Es ist sehr wohl möglich, dass die zuerst erhaltenen Krystalle der labilen Hydroxyl-Form $C_6H_4\langle\overset{N}{O}\rangle C(OH)$ entsprechen und sich dann an der Luft umwandeln in die stabile Carbonyl-Form $C_6H_4\langle\overset{NH}{O}\rangle CO$, zumal beim Thiocarbamidophenol, dem man die Hydrothionyl-Form als die stabile zuschreibt, diese Erscheinung nicht auftritt. Hier behalten die aus Wasser erhaltenen, grossen, farblosen Nadeln ihren Glanz monatelang vollkommen bei.

Eine Möglichkeit, die Form $C_6H_4\langle\overset{NH}{O}\rangle CS$ zu erhalten, bot sich in der Einwirkung von $CSCl_2$ auf o-Amidophenol. Zwar bildet sich hierbei Salzsäure, welche ebenso wie bei der Darstellung mit CS_2 der entstehende H_2S die Umwandlung der zuerst gebildeten labilen in die stabile Form bewirken könnte; doch wird diese HCl sofort von noch vorhandenem Amidophenol gebunden und dadurch unschädlich gemacht.

Es wurde nun im Folgenden die Einwirkung von $CSCl_2$ auf o-Amidothiophenol und o-Amidophenol untersucht, um die bei Ausschluss von Wasser gebildeten Körper mit den aus CS_2 und Amidophenolen gewonnenen und aus Wasser umkrystallisirten Verbindungen zu vergleichen. Das $CSCl_2$ war noch besonders durch Ueberführung in das Polymere gereinigt und nach der Rückbildung wieder fractionirt worden.

---

o-Amidothiophenol, welches nach A. W. Hofmann durch eine complexe Reaction aus Acetanilid und Schwefel und Spaltung des erhaltenen Oxalylkörpers durch schmelzendes Kaliumhydroxyd gebildet wird, wurde in Chloroformlösung mit stark durch Chloroform verdünntem $CSCl_2$ versetzt, so dass auf 3 Mol. Amidophenol 1 Mol. $CSCl_2$ kam. Das ausgeschiedene HCl-Amidophenol wurde abfiltrirt, und das Filtrat verdunstet; es blieb ein etwas gefärbter Rückstand, der mit wenig Benzol ausgewaschen, und schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt wurde. Derselbe zeigte den gleichen Schmelzpunkt und dieselben

charakteristischen, farblosen Nadeln, wie das mit CS_2 gewonnene und aus Wasser umkrystallisirte Thiocarbamidothiophenol.

Der aus sublimirtem, gewöhnlichem Amidophenol und $CSCl_2$ erhaltene Körper erwies sich ebenfalls in Bezug auf Schmelzpunkt und Krystallform identisch mit dem aus CS_2 erhaltenen und aus Wasser umkrystallisirten Thiocarbamidophenol.

Es scheint hiernach, als ob die Form $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\O\end{smallmatrix}CS$ sowohl beim gewöhnlichen Amidophenol als auch beim Amidothiophenol nicht existenzfähig ist, die beiden Körper also einzig in der Mercaptanform bestehen können.

Bei diesem grossen Bestreben des Schwefels, sich mit nur einer Valenz an den Kohlenstoff zu binden, war es interessant zu sehen, wie sich monoalkylirte Amidophenole dem $CSCl_2$ gegenüber verhalten: ob sich hierbei Verbindungen der Form $C_6H_4\begin{smallmatrix}NR\\O\end{smallmatrix}CS$ bilden, oder eine Abspaltung von Alkylchlorid unter gleichzeitiger Bildung von Thiocarbamidophenol stattfindet oder schliesslich, was weniger wahrscheinlich schien, eine Wanderung des Alkyls eintritt.

Untersucht wurde die Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf Monoäthyl- und Monomethylamidophenol.

A. Monoäthylamidophenol und Thiocarbonylchlorid.

Zur Darstellung des Monoäthylamidophenols wurde ausgegangen vom o-Nitrophenol, welches durch Bromäthyl und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung durch mehrstündiges Erhitzen im Autoklaven unter einem Drucke von 3—4 Atmosphären zunächst in Nitrophenetol umgewandelt wurde. Nach Reduction des reinen bei 267° siedenden Nitrophenetols zu Amidophenetol [1]) wurde mit Bromäthyl [2]) reines, von Diäthylamidophenetol vollkommen freies Monoäthylamidophenetol gewonnen, welches nun durch mehrstündiges Erhitzen mit con-

[1]) Förster, dies. Journ. [2] 21, 342. [2]) Das. S. 356.

centrirter Salzsäure auf 170° in das reine Monoäthylamidophenol übergeführt wurde.[1])

Dieses wurde in ätherischer Lösung mit durch Aether verdünntem Thiocarbonylchlorid versetzt. Die Operation wurde in diesem Falle in einem Scheidetrichter vorgenommen. Das sich bildende Chlorhydrat wurde mit Wasser ausgeschüttelt, durch Natronlauge die Basis wieder frei gemacht uud von neuem mit Thiocarbonylchlorid behandelt. Dieses Verfahren wurde bis zur Erschöpfung der wässrigen Lösung an Monoäthylamidophenol wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein gefärbtes Oel zurück, das alsbald zu Krystallen erstarrte. Durch Lösen in Eisessig und nachherige Fällung mit Wasser bekommt man fast reine, etwas gelblich gefärbte Nadeln. Durch nochmalige Umkrystallisation erhält man ein vollkommen reines Produkt, welches an Natronlauge nichts abgiebt, also kein Thiocarbamidophenol enthält.

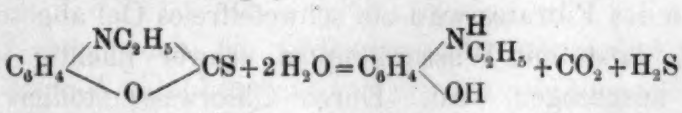
Die Verbindung schmilzt bei 112° und siedet unzersetzt über 300°; sie ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, verhältnissmässig schwierig in kaltem Alkohol, Aether, Benzol etc., leicht in letzteren Lösungsmitteln beim Kochen. Ausserdem löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure, aus ihr beim Verdünnen wieder ausfallend. Mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung fällt eine schwer lösliche Verbindung nieder.

0,2755 Grm. lieferten 0,6088 Grm. CO_2 und 0,1320 Grm. H_2O.

	Ber. f. C_9H_9NOS:	Gefunden:
C	60,33	60,27 %
H	5,03	5,32 „ .

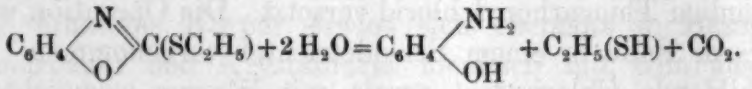
Für die Constitution der Verbindung ist das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, welche beim Erhitzen im Rohre auf 170° Zersetzung bewirkt, entscheidend.

Ist das Aethyl am Stickstoff gebunden, so muss die Spaltung nach der Gleichung:

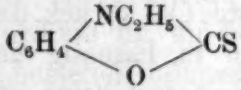


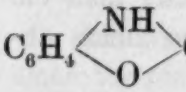
[1]) Der Schmelzpunkt dieser im hiesigen Laboratorium dargestellten Substanz liegt bei 107,5° und nicht, wie im Förster'schen Berichte in Folge eines Druckfehlers, bei 167,5°.

verlaufen. Hat aber eine Wanderung stattgefunden, so muss bei der Spaltung eine Mercaptanbildung eintreten nach der Gleichung:



Der Versuch bestätigte die erstere Annahme. Mercaptan war nicht nachzuweisen. Es konnten nur Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Monoäthylamidophenol constatirt werden. Der Verbindung kommt also die Formel:



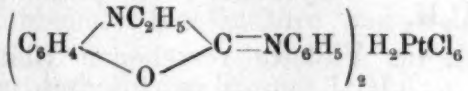
zu; sie ist das Aethylderivat des unäthylirt nicht existenzfähigen  und isomer mit dem Chelmicky'schen Thiocarbamidophenoläthylester [1]), von dem sie sich wesentlich namentlich in Bezug auf Schmelzpunkt und basische Eigenschaften unterscheidet.

Erhitzt man das Thiocarbonyläthylamidophenol mit Anilin am Rückflusskühler, so entwickelt sich selbst nach mehrstündigem Kochen nur sehr wenig Schwefelwasserstoff. Auch bei Gegenwart von Bleioxyd findet bei dieser Temperatur noch keine namhafte Einwirkung statt. Dagegen findet im geschlossenen Rohre beim Erhitzen mit Anilin und Bleioxyd auf 210° wenigstens partielle Umsetzung statt.

Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei wird mit Wasserdämpfen zunächst das überschüssige Anilin übergetrieben, solange bis im Destillate durch Chlorkalklösung kein Anilin mehr nachzuweisen ist. Man unterbricht dann die Operation und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, wobei sich viel unveränderte Substanz abscheiden lässt. Beim Neutralisiren des Filtrates wird ein schwefelfreies Oel abgeschieden, welches, da es mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist, mit Aether ausgezogen wird. Durch Chlorwasserstoffgas erhält man aus der ätherischen Lösung sofort das Salz als eine sehr zerfliessliche Masse ausgeschieden. Die wässerige Lösung

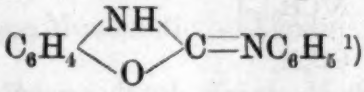
[1]) Vorangehende Abhandlung S. 444.

giebt mit H_2PtCl_6 einen schwammigen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit zu kleinen Prismen umformt und als schweres, bräunliches Pulver sich zu Boden setzt. Es schmilzt bei 208° zu einer rothbraunen Flüssigkeit und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Eine Platinbestimmung des Doppelsalzes ergab unter Annahme der Formel:

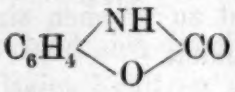


20,04% Pt statt 20,26%.

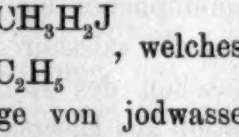
Die Base ist homolog mit der von Chelmicky aus dem Carbonylamidophenol und Anilin dargestellten



und unterscheidet sich von derselben durch ihre stärkeren, durch das Aethyl bedingten basischen Eigenschaften.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient die schwierige Bildung beider Anilidokörper.[1]) Es ist dies, da beim Thiocarbonyläthylamidophenol die doppelte Bindung des Schwefels am Kohlenstoff ausser allem Zweifel steht, eine neue Stütze für die Annahme, dass die Form  die stabile Form des Carbonylamidophenols ist.

B. Monomethylamidophenol und Thiocarbonylchlorid.

Die Darstellung des Monomethylamidophenols erfolgte folgendermassen. o-Amidophenetol (s. o.) wurde durch Jodmethyl nach Mühlhäuser[2]) in der Kältemischung methylirt. Hierbei bekommt man neben dem jodwasserstoffsauren Monomethyl-o-amidophenetol  , welches die Hauptmasse bildet, noch ein Gemenge von jodwasserstoffsauren Salzen des o-Amidophenetols und des Dimethyl-o-amidophenetols, resp. deren freien Basen und schliesslich noch das Tri-

[1]) Vorangehende Abhandlung 1.
[2]) Ann. Chem. 207, 247.

methylammoniumjodid des Amidophenetols $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_3J\\OC_2H_5\end{cases}$. Durch Natronlauge scheidet sich letzteres aus und lässt sich durch Abfiltriren leicht von den anderen Basen trennen, da diese mit durch das Filter gehen.

$o\text{-}C_6H_4\begin{cases}N(CH)_3J\\OC_2H_5\end{cases}$ krystallisirt in perlmutterglänzenden, mit einem Stich ins Violette versehenen Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich sind.

0,2910 Grm. lieferten 0,4575 Grm. CO_2 und 0,1603 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_3J\\OC_2H_5\end{cases}$:	Gefunden:
C	43,00	42,88 %
H	5,86	6,12 „

Das Gemenge der drei anderen freien Basen wird zur Abspaltung des Aethyls in der Hydroxylgruppe mit concentrirter Salzsäure im Rohre mehrere Stunden auf 170° erhitzt. Die dann erhaltenen freien Amidophenole wurden nun, da sie für sich nicht zu trennen sind, gemeinsam mit Thiocarbonylchlorid behandelt.

o-Amidophenol giebt hierbei, wie bekannt, Thiocarbamidophenol, das in heissem Wasser und ausserdem auch in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist.

Monomethyl-o-amidophenol giebt nach Analogie des Monoäthyl-o-amidophenols eine Verbindung, die in heissem Wasser und in Natronlauge unlöslich ist, sich also leicht von der vorigen trennen lässt.

Das schliesslich noch in geringen Mengen vorhandene Dimethyl-o-amidophenol bleibt bei der Behandlung mit Thiocarbonylchlorid als salzsaures Salz in der wässerigen Lösung. Durch Auswaschen des Rohproduktes mit Natronlauge und Umkrystallisation aus Eisessig bekommt man das Thiocarbonylmethylamidophenol vollkommen rein. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 128° und siedet unzersetzt über 300°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der äthylirten Verbindung.

0,3378 Grm. lieferten 0,7182 Grm. CO_2 und 0,1353 Grm. H_2O.

	Ber. f. C_8H_7NOS:	Gefunden:
C	58,18	57,99 %
H	4,24	4,45 „ .

Mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 170° erhitzt, spaltet sich das Thiocarbonylmethylamidophenol in Monomethyl-o-amidophenol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Es kommt ihm deshalb die Formel $C_6H_4\begin{cases}NCH_3\\O\end{cases}CS$ zu.

Die Spaltung des Methylderivates ist ein Weg zur Darstellung des reinen Monomethyl-o-amidophenols $C_6H_4\begin{cases}NHCH_3\\OH\end{cases}$. Die von Mühlhäuser durch directe Methylirung des Anisidins erhaltenen Mono- und Dimethylanisidine lassen sich durch fractionirte Destillation nicht vollkommen trennen, weshalb auch das reine Monomethylamidophenol nicht auf diesem Wege direct darzustellen ist.

Monomethyl-o-amidophenol $C_6H_4\begin{cases}NHCH_3\\OH\end{cases}$ krystallisirt in farblosen Blättchen, die aber sehr bald sich oxydiren und eine dunkelbraune Farbe annehmen. Beim Erhitzen schwärzen sie sich und schmelzen dann über 80° unter Zersetzung. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0,3541 Grm. lieferten 0,7935 Grm. CO_2 und 0,2409 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_6H_4\begin{cases}NHCH_3\\OH\end{cases}$:	Gefunden:
C	68,29	67,90 %
H	7,31	7,56 „ .

Schon oben war hervorgehoben worden, dass das Verhalten des Carbonylamidophenols und des Thiocarbamidophenols gegen Phosphorpentachlorid ein Hauptgrund für die Annahme der Formeln $C_6H_4\begin{cases}NH\\O\end{cases}CO$ und $C_6H_4\begin{cases}N\\O\end{cases}C(SH)$ gewesen sei.

Carbonylamidophenol und Phosphorpentachlorid geben nach Schmitt sofort ein im Kern chlorirtes Carbonylamido-

phenol, was mit der Carbinolstructur $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C(OH)$ nicht gut in Einklang zu bringen ist.

Ueber das Verhalten des Thiocarbamidophenols und der beiden neuen alkylirten Thiocarbonylamidophenole gegen Phosphorpentachlorid hat sich nun Folgendes ergeben.

A. Thiocarbamidophenol und Phosphorpentachlorid.

Mengt man Thiocarbamidophenol und Phosphorpentachlorid in äquivalenten Mengen und erhitzt vorsichtig, so entweicht Salzsäure, und die Masse wird flüssig. Beim weiteren Erhitzen destillirt von 100°—130° eine Flüssigkeit über, welche nach dem Verjagen der noch massenhaft darin enthaltenen Salzsäure den Siedep. 125°—128° zeigt und sich auch sonst, namentlich durch die allmähliche Zersetzung mit Wasser zu Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff, als Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ charakterisirt. Von 130°—205° bekommt man ein Destillat, das beim Stehen zolllange, farblose, dicke Prismen absetzt, die an der Luft äusserst leicht zerfliessen. Zwischen Filtrirpapier abgepresst zeigten sie einen erheblichen Phosphorgehalt, der nicht bloss von noch anhaftendem Phosphorsulfochlorid herrühren konnte. Wegen der grossen Zersetzlichkeit derselben sind sie noch nicht näher untersucht worden. Das von den Krystallen getrennte Oel destillirt constant bei 201°—202°. In der Kältemischung erstarrt es. Der Schmelzpunkt liegt bei + 7°.

0,2319 Grm. lieferten 0,4816 Grm. CO_2 und 0,0592 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CCl$:	Gefunden:
C	54,90	54,75 %
H	2,61	2,74 „ .

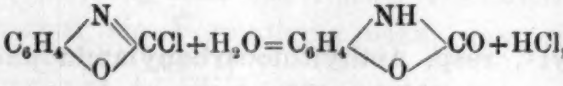
Sonach ist also das Hydrothionyl des Thiocarbamidophenols durch ein Chloratom ersetzt worden. Wenn man absieht von den oben erwähnten Krystallen, welche wahrscheinlich eine Verbindung des Phosphorsulfochlorides mit dem Carbamidophenolchlorid, also secundärer Natur sind, so hat der Vorgang sich abgespielt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C(SH) + PCl_5 = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CCl + PSCl_3 + HCl.$$

Uebrigens mag nicht unerwähnt bleiben, dass gegen das Ende der Operation stets Verkohlung eintritt und man auch gut thut, etwas weniger Phosphorpentachlorid zu nehmen, als der äquivalenten Menge entspricht, da sehr leicht, namentlich bei ungenügender Mischung, eine weitergehende Chlorirung im Kerne stattfindet.

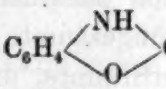
Das Carbamidophenolchlorid besitzt schwach basische Eigenschaften. Mit concentrirter Salzsäure und Salpetersäure bildet es schön krystallisirende Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

In kleinen Mengen ist das Chlorid mit Wasser auch beim Kochen kaum in Reaction zu bringen. In grösseren Mengen jedoch zersetzt es sich mit warmem Wasser nach der Gleichung:



was durch die Analyse des gebildeten Carbonylamidophenols bestätigt wurde.

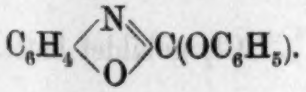
0,1635 Grm. lieferten 0,3721 Grm. CO_2 und 0,0578 Grm. H_2O.

	Ber. f.  :	Gefunden:
C	62,22	62,07 %
H	3,72	3,90 „ .

In dieser leichten Zersetzbarkeit durch Wasser weicht das Carbamidophenolchlorid von dem Hofmann'schen Carbamidothiophenolchlorid ab, da letzteres erst bei etwa 200° mit Wasser in Reaction tritt.

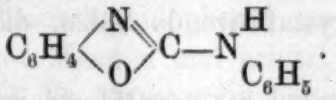
Mit Alkoholen bildet das Carbamidophenolchlorid Alkylchloride und Carbonylamidophenol.

Mit freiem Phenol setzt sich das Chlorid ziemlich träge um. Es gelingt aber, zwei neue Verbindungen zu isoliren. Durch Destillation des Rohproduktes bekommt man zunächst eine bei 310° siedende Substanz. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 56°. Sie ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Ihre Zusammensetzung stimmt auf den Phenylester des Carbonylamidophenols

 .

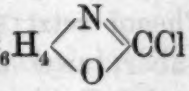
	Berechnet:	Gefunden:
C	73,93	73,69 %
H	4,27	4,26 „ .

Ausser diesem Phenolate gelingt es, noch einen viel höher siedenden Körper mit dem Schmelzp. 190° zu isoliren, der in seinen Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure stark fluorescirt. Mit Anilin giebt das Carbamidophenolchlorid das Kalckhoff'sche Anilid

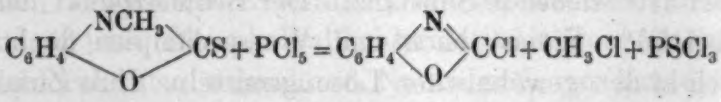


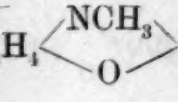
Auch mit Dimethylanilin, Diphenylamin und Phenylhydrazin tritt es unter Bildung gut krystallisirender Verbindungen in Reaction.

B. Methyl-, resp. Aethylthiocarbonylamidophenol und Phosphorpentachlorid.

Die methylirte Verbindung wurde mit Phosphorpentachlorid in äquivalenten Mengen gemischt und in einer Retorte erhitzt. Nach Eintritt der Reaction entwickelte sich ein Gas, das aufgefangen sich durch die grüngesäumte Flamme, mit der es unter Bildung von Salzsäure verbrannte, und durch die allmähliche Absorption durch Wasser als Chlormethyl charakterisirte. Gleichzeitig destillirte von 100°—140° eine Flüssigkeit über, die nochmals destillirt bei 120°—130° überging und sich als Phosphorsulfochlorid erwies. Bis 205° ging weiter ein gelbliches Oel über, welches bei nochmaliger Fraction einen von 198°—202° siedenden Antheil ergab, welcher durch seinen Chlorgehalt von 22,76 % statt 22,88 % (0,1805 Grm. Substanz gaben 0,1679 Grm. AgCl) Identität mit dem oben beschriebenen Carbonylamidophenolchlorid  zeigte.

Die Umsetzung war also nach der Gleichung:



vor sich gegangen. Es fragte sich nur noch, ob sich bei der Einwirkung zuerst das Dichlorid  gebildet hatte.

Deshalb wurden bei der äthylirten Verbindung die Körper nicht in Substanz aufeinander einwirken gelassen, sondern in einer Lösung in Phosphorsulfochlorid, welches sich als das beste der hier in Frage kommenden Lösungsmittel für Phosphorpentachlorid erwies.

Beim Erwärmen der Mischung am Rückflusskühler bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, der bei weiterem Erhitzen wieder verschwand. Während der Dauer der Operation entwickelte sich Chloräthyl. Nach dem Abdestilliren des Phosphorsulfochlorides wurde das oben erwähnte Chlorid $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CCl$ isolirt.

Die Abscheidung und das Wiederverschwinden der Krystalle legte zwar die Vermuthung nahe, dass sich zunächst ein Dichlorid $C_6H_4\langle{}^{NC_2H_5}_{O}\rangle CCl_2$ gebildet habe, welches durch Erhitzen unter Abgabe von Chloräthyl in das einfache Chlorid $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CCl$ übergeht: ein Vorgang, welcher ganz dem Verhalten der Wallach'schen Amidchloride entspricht. Doch ist es ebensogut denkbar, dass die ausgeschiedenen Krystalle das Produkt eines secundären Vorganges, nämlich der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf das einfache Chlorid sind, zumal die Krystalle immer noch einen erheblichen Phosphorgehalt zeigten. Leider war es bei der ausserordentlichen Veränderlichkeit der Krystalle, die abgepresst sofort zu einem Oel zerfliessen, und bei der geringen noch vorhandenen Menge von alkylirtem Thiocarbonylamidophenol nicht möglich, Analysen und weitere Umsetzungen mit demselben auszuführen.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXX. Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins;

von

Ad. Claus.

Auf meine vor einiger Zeit in diesem Journal — Bd. 42, 24 ff. — erschienene Abhandlung „Ueber die Constitution des Naphtalins" ist kürzlich[1]) eine Entgegung Bamberger's erfolgt, aus welcher ich zunächst zwei Punkte als charakteristisch hervorhebe:

1. Wird von Bamberger S. 205 ausdrücklich zugegeben: „dass der Begriff der centrischen Bindung — der seinige wenigstens — vollkommen unklar ist."
2. Erklärt Bamberger 13 Seiten vorher — S. 192 — mit der gleichen Entschiedenheit: „dass er mit meiner Ansicht über die Bedeutung chemischer Formeln vollkommen übereinstimmt", „dass auch er in denselben nicht mehr als Bilder sieht, die dazu dienen sollen, eine Vorstellung von den chemischen Beziehungen der die Moleküle bildenden Elementarbestandtheile zu fixiren und uns einen Begriff von der chemischen Thätigkeit dieser Moleküle und ihrer Eigenschaften zu gestatten etc."

Mit diesen beiden Erklärungen hat Bamberger selbst seiner sogenannten „centrischen Formel" für das Naphtalin, wie überhaupt jedem centrischen Symbol, das Urtheil gesprochen; denn Niemand wird, um einer Vorstellung einen bildlichen Ausdruck zu geben, um sie durch ein vergleichendes Bild, durch ein „Gleichniss", verständlich zu machen, zur Grundlage dieses Bildes, zum Ausgangspunkt dieses Gleichnisses Etwas wählen, von dem er selbst sagen muss, dass es ihm vollkommen unklar ist!

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 188.

Wenn Bamberger sagt[1]), dass er diesen Vorwurf der Unklarheit weniger gegen seine Person, als gegen den gegenwärtigen Standpunkt unserer Wissenschaft gerichtet betrachtet, so will ich ihm in dem Ersteren gern und vollkommen beipflichten; aber gegen den Versuch, unsere Wissenschaft dafür verantwortlich zu machen, dass der Begriff einer Bindung, die wie die sogenannnte „centrische Bindung" eigentlich gar keine Bindung sein soll, auch mit ihrer Hilfe nicht anders als absolut unverständlich und unklar bleiben kann, — dagegen muss ich doch auf das entschiedenste Verwahrung einlegen und, wie ich denke, werde ich damit nicht allein stehen.

Dass die aromatischen Verbindungen ihre besonderen Eigenschaften und Eigenthümlichkeiten, welche wir als aromatische zu bezeichnen pflegen, einer besonderen Thätigkeit, einer eigenartigen Function einzelner Kohlenstoffvalenzen verdanken, ist durchaus nicht ein neuer Gedanke, sondern klar genug und wiederholt gerade von mir[2]) bei der Entwicklung meiner Diagonalformel für das Benzol ausgesprochen und hervorgehoben worden. Ob man für diese eigenartige Function die Bezeichnung „eines Zustandes", wie Bamberger es thut, gebrauchen will, ändert an der Sache selbst und ihrer Bedeutung zunächst Nichts. — Der Unterschied in Bamberger's und meinen Ansichten beginnt erst bei der Frage, wodurch diese eigenartige, besondere Wirkungsweise der Kohlenstoffvalenzen bedingt ist, worauf sie beruht. — Bamberger sagt in dieser Beziehung S. 205 unten:

> „Ich bin von der Ueberzeugung durchdrungen, dass nicht die Ringform, auch nicht die Gruppirungsart der Kohlenstoffbindungen, sondern ein besonderer (potentieller) Zustand der Valenzen die aromatischen Eigenthümlichkeiten bedingt."

Ob zwischen diesem potentiellen Zustand und der Ringform, resp. der Gruppirungsart der Kohlenstoffbindungen irgend wie ein causaler Zusammenhang anzunehmen

---

[1]) S. 205 unten.

[2]) Ber. 15, 1407. Das. 20, 1424. Dies. Journ. [2] 37, 458; u. a. a. St.

ist, resp. in welchem Sinne, darüber äussert sich Bamberger nicht. Er hat für das, was er „actuellen“ und „potentiellen“ Zustand der Valenzen nennt, „vorläufig“ nur diese Namen,

„es der weiteren Entwicklung unserer Wissenschaft überlassend, für diese Zustände scharfe (?) Definitionen zu schaffen.“

Auch nach meiner Anschauung ist es nicht die Ringform allein, und nicht die Gruppirungsart der Kohlenstoffbindungen allein, durch welche die aromatischen Eigenthümlichkeiten hervorgerufen werden: Aber doch steht die besondere Functionsart der Valenzen, welche die aromatische Natur bedingt, mit beiden im innigsten ursächlichen Zusammenhang. Sie ist an eine bestimmte Combination derselben mit der Zahl „Sechs“ und nur an diese Combination geknüpft, nämlich an die eigenthümliche centrale Bindung, welche sich für je eine Valenz von sechs Kohlenstoffatomen folgert, wenn dieselben mit je dreien ihrer Valenzen, an je drei andere Kohlenstoffatome gebunden, den symmetrischen Ring des Benzolkernes bilden. Diese sechs, im Formelbild der Ebene durch die drei Diagonalen des gleichseitigen Sechsecks dargestellten Valenzen müssen, auch wenn man sich die sechs Kohlenstoffatome ausser der Ebene in irgend einer räumlichen, wenn nur symmetrischen, Stellung denken will, immer einen gemeinschaftlichen Schnittpunkt haben, auf den als Kraftmittelpunkt man sich ihre Wirkung zurückgeführt vorstellen kann in einer Weise, wie nach den üblichen Vorstellungen eine centrale Valenzwirkung in der fetten Reihe nicht denkbar[1]) ist.

In meinem Diagonalschema ist demnach zweifellos ein Formelbild gegeben, welches mit dem Begriff der centralen Bindungsform für die die charakteristischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen bedingende Functionsart bestimmter Kohlenstoffvalenzen — meinetwegen mag man es auch einen Functions„zustand“ nennen — einen durchaus klaren und deutlichen Ausdruck gewährt und so, wie es von einer chemischen Formel zu verlangen ist, eine leicht-

[1]) Vergl. Ber. 20, 1425 oben.

verständliche Vorstellung von dem Wesen der aromatischen im Gegensatz zu den fetten Verbindungen gewährt.

Alle Einwände, welche bis zum heutigen Tag gegen die Zulässigkeit meiner Diagonalformel, d. h gegen die Vereinbarkeit derselben mit bekannten Thatsachen geltend gemacht worden sind, führen sich — soweit derartige vermeintliche Thatsachen nicht einer berichtigenden Correctur (wie die ersten Angaben Baeyer's[1]) über die Hydroterephtalsäuren) anheimgefallen und damit zum Theil direct zu Stützen für die Wahrscheinlichkeit der Diagonalformel geworden sind — sämmtlich darauf zurück, dass bei der Aufführung derselben entweder von einer unvollständigen Kenntniss, oder auch geradezu von einer missverständlichen Auffassung meiner centralen Benzolformel ausgegangen ist. — Der Umstand, dass auch gerade in allerjüngster Zeit wieder einige derartige Fälle vorgebracht worden sind, ist es, der mich dazu veranlasst hat, in den vorstehenden Sätzen noch einmal die meiner Diagonalformel zu Grunde liegenden Anschauungen und die sich aus ihr entwickelnden Begriffe möglichst eben so kurz, wie prägis zusammenzustellen. Hinzufügen muss ich noch das Folgende:

Dass bei den Additionsreactionen des Benzols und seiner Derivate es diese centralen Bindungen sind, welche als sich lösend anzusehen sind, und dass sich darauf das Verschwinden der aromatischen Eigenschaften in diesen Additionsprodukten zurückführt, — wurde schon öfters[2]) ausgeführt. — Dass und wie sich aus dem Begriff der centralen Bindung der Schluss folgert, dass für die Addition von nur zwei einwerthigen Addenten nicht immer gerade zwei zu einander paraständige Kohlenstoffatome des Benzolkernes ihre centralen Valenzen bieten müssen, sondern dass ebensogut auch die centralen Valenzen von zwei zu einander ortho- oder meta-ständigen Kohlenstoffatomen dazu dienen können; — das habe ich zuerst vor etwas mehr als zwei Jahren[3]) in diesem Journal [2] 37, 458 ff. eingehend zu erötern Gelegenheit gehabt. — Zu-

[1]) Ann. Chem. **245**, 121. Das. **251**, 258, 272, 278, 285 etc. Vergl. auch dies. Journ. [2] **40**, 71. Ber. **23**, 1278.

[2]) Zuerst wohl: Ber. **15**, 1407. Siehe auch Ber. **20**, 1424.

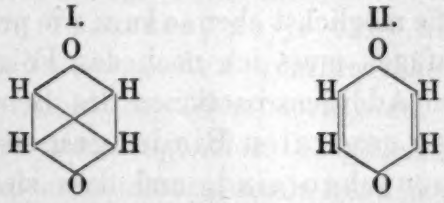
[3]) Vergl. Claus u. Fahrion: dies. Journ. [2] **39**, 361 ff.

gleich habe ich damals hervorgehoben, dass nach dem Aufwand von zwei centralen Valenzen zu einer derartigen Addition das addirte Molekül eine wirklich aromatische Verbindung nicht mehr repräsentirt, und dass die vier restirenden centralen Valenzen desselben, wenn man sie sich in ihrer gegenseitigen Beziehung zunächst verbleibend vorstellt, jedenfalls als dem Uebergang in zwei gewöhnliche Bindungen sehr zugänglich erscheinen müssen. — Für die orthoständige Addition[2]) wurde gezeigt, dass man vor der Hand eine Meinungsäusserung über die Bedeutung, resp. die Gleichwerthigkeit der folgenden drei Schemata:

I. II. III.

noch vertagen müsse. Für die paraständige Addition aber ist S. 461 „speciell an dem Beispiel des Chinons" ausgeführt, dass von den beiden folgenden Formeln für das Chinon:

I. II.



bei ihrer Ableitung aus der Diagonalformel des Benzols nach dem Begriff der centralen Bindung die Formel I als die allgemeinere, die Formel II als einen speciellen Fall in sich einschliessend erscheinen muss, da die vierwalenzige centrale Bindung sich sowohl zu zwei ortho- (und meta-), wie zu zwei para-ständigen Valenzen lösen kann. —

Wie diesen Auseinandersetzungen gegenüber Nef kürzlich[2]) eine ganze Abhandlung schreiben konnte, um die Formel I für das Chinon als unzulässig und den Thatsachen widersprechend, die Formel II dagegen als die richtige nachzuweisen: — das ist mir unbegreiflich um so mehr, als Nef zweifellos meine Abhandlung gekannt haben muss, da er sie ausdrücklich citirt. —

[1]) A. a. O. S. 460.
[2]) Dies. Journ. 42, 161.

Natürlich habe ich keine Veranlassung, im Interesse meiner Diagonalformel den Ausführungen Nef's weiter und im Einzelnen entgegenzutreten, denn, auch alle als berechtigt vorausgesetzt, würden sie doch Nichts gegen meine Formel beweisen, sondern nur zeigen, dass die viervalenzige Centralbindung des Chinons sich bei den von Nef untersuchten Reactionen eben zu zwei Orthobindungen gelöst hat, wie es die Formel II als einen speciellen Fall von Formel I ausdrückt. — Allein ich muss doch bemerken, dass ein experimenteller Beweis für die Formel des Dibromchinons, nach welcher die beiden addirten Bromatome orthoständig zu einander sein sollen, von Nef durchaus nicht beigebracht ist. Denn die Bemerkung, „dass das Chinon mit derselben (?) Energie, wie Aethylen, Brom absorbire ohne Entwickelung von Bromwasserstoff" beweist das doch nicht im Entferntesten; vielmehr kann, da die viervalenzige Centralbindung des Chinons eben nicht mehr die Eigenschaften des Benzols voraussetzt, auch die leicht und energisch erfolgende Addition von zwei Atomen Brom durchaus keinen Grund für die Annahme abgeben, dass deren Aufnahme nur in Orthostellung und nicht ebensogut durch Lösung einer Bindung zweier in Parabeziehung zu einander befindlichen Kohlenstoffatome, also in Parastellung erfolgen könne. — Ebenso wie bei dieser Schlussfolgerung hat Nef den Umstand, dass die viervalenzige Centralbildung meiner Chinonformel nicht mehr den Charakter und die Functionen einer Benzolbindung repräsentirt, übrigens auch noch bei einer anderen Betrachtung ausser Acht gelassen und ist dadurch auch hier zu einem irrigen Schlusse geführt worden: Ich meine seine Speculationen [1]) über die Oxydation gewisser Derivate des Chinons, z. B. der Chloranilsäure. Dass das Silbersalz der letzteren durch Brom nicht einfach zu Dichlorchinon oxydirt wird, sondern ein bromhaltiges Produkt liefert, beweist durchaus Nichts gegen die Centralformel des Chinons oder der Chloranilsäure. Wenn von der sechsvalenzigen Diagonalbindung des Benzolkernes eine der centralen Bindungen mit der Bildung eines Chinonderivates gelöst ist, dann haben da-

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 165.

mit die restirenden vier Centralvalenzen — die eine wirkliche aromatische Bindung nicht mehr repräsentiren — diese eigenthümliche Fähigkeit, sich paarweise zur Bildung einer Chinonbildung zu öffnen, eingebüsst. Aber die Schlussfolgerung, es sei dadurch der Beweis erbracht, dass centrale Bindungen überhaupt nicht mehr im Chinon vorhanden sein könnten, ist eben so ungerechtfertigt, wie wenn man aus der Eigenschaft des Harnstoffes, nur als einsäurige Base functioniren zu können, den Schluss ziehen wollte, dass in den Salzen des Harnstoffes das zweite Stickstoffatom nicht mehr als Amidrest vorhanden sein könnte!? —

Ein weiterer Angriff, der mir bis jetzt jedoch nur aus einem kurzen Referat bekannt wurde, ist neuerlich von Armstrong gegen meine Diagonalformel gemacht worden. In dem mir zugänglichen Referat[1]) heisst es:

„Gegen die kreuzförmige (?) Bindung, wie sie z. B. (?) in der Claus'schen Benzolformel angenommen ist, sprechen das Verhalten der Hydroterephtalsäuren, des Chinons und des Anthracens und die Untersuchungen Kekulé's über die Constitution des Pyridins." —

Da die Untersuchungen Kekulé's, auf welche hier verwiesen ist, meines Wissens noch nicht erschienen, und mir Untersuchungen des Verf. über Anthracen nicht bekannt sind, so beschränke ich mich darauf: betreffs der Einwände Armstrong's, die er auf das Verhalten des Chinons gründen will, mich auf meine vorstehenden Ausführungen zu beziehen; und in Betreff des Verhaltens der Hydroterephtalsäuren Armstrong darauf aufmerksam zu machen, dass aus diesem Verhalten, soweit es durch die bislang bekannten Untersuchungen festgestellt ist, selbst Baeyer in seiner Berliner Rede[2]) einen ernstlichen Einwand gegen die Diagonalformel nicht mehr ableiten konnte, dass sich dieser entschiedenste Gegner vielmehr an dem genannten Ort nur noch insofern gegen meine Formel bemüht, als er nachzuweisen versucht, dass sich die Kekulé'sche Formel event.

[1]) Centr. 1890, 2, 243. — Die Structur ringförmiger Kohlenwasserstoffe von H. Armstrong: Chem. News 61, 310.

[2]) Ber. 23, 1277. — Eine eingehendere Besprechung dieser merkwürdigen Festrede muss ich mir für eine andere Gelegenheit vorbehalten.

ebensogut den Ergebnissen seiner Untersuchungen anpassen lasse. — Dasjenige Verhalten der Hydroterephtalsäuren, welches gegen die Diagonalbindung in dem Benzol sprechen soll, müsste erst noch nachgewiesen werden. —

Zum Schluss muss ich wieder auf die jüngst in diesem Journal [1]) veröffentlichte Entgegnung Bamberger's zurückkommen; denn wenn auch die eine Hauptfrage nach der Wahrscheinlichkeit, resp. Zweckmässigkeit der sogen. „centrischen Naphtalinformel" mit dem Eingangs Gesagten für mich erledigt ist, so finden sich in Bamberger's Aufsatz noch manche [2]) mehr oder weniger nebensächliche Bemerkungen, die ich nicht unbeantwortet, und Einwürfe, die ich nicht unwiderlegt lassen möchte.

Zunächst ist S. 191, Z. 19 v. o. gesagt:

„Nun meine ich aber: wenn wir . . . und — umgekehrt — wenn wir alle specifischen Eigenschaften des Benzolringes vermissen, dann dürfen wir von der Nichtexistenz desselben überzeugt sein." — „Herr Claus ist anderer Ansicht: Im Naphtalin . . . u. s. w."

Gegen die Unterstellung, wie sie sich aus diesem Zusammenhang folgert, als ob ich nicht auch für solche Verbindungen, in denen wir alle specifischen Eigenschaften des Benzolringes vermissen, von der Nichtexistenz desselben überzeugt, sondern in diesem Sinne anderer Ansicht wäre; — muss ich mich auf das entschiedenste verwahren. Allerdings bin ich anderer, und zwar total anderer Ansicht wie Bamberger, aber nicht in der Frage, ob das Fehlen jeder specifischen Eigenschaft des Benzolringes auch zur An-

[1]) Dies. Jour. [2] **42**, 188 ff.

[2]) Dabei sehe ich von allen persönlichen Bemerkungen möglichst ab; so z. B. von dem S. 190 ausgesprochenen Vorwurf: „ich hätte zwei ganz verschiedene Dinge nicht genügend auseinandergehalten". Wer meine direct vorher von Bamberger citirten Worte liest, wird diesen Vorwurf ebenso wenig, wie ich, verstehen, zumal ich doch Bamberger's experimentellen Verdiensten gewiss genügende Anerkennung gezollt habe! — Auch die von Bamberger auf meinen Vorwurf der verstümmelten und mitten im Gedanken abgebrochenen Wiedergabe meines Satzes S. 200 gegebene Antwort, die wörtlich lautet: „was ich citirte, war das für mich allein Wesentliche, alles übrige gleichgültig", sei nur der Curiosität wegen hier angeführt.

nahme des Nichtvorhandenseins desselben berechtige, sondern in der Frage, ob dieses Kriterium für das Naphtalin zutrifft, ob das Naphtalin wirklich jede specifische Eigenschaft des Benzolringes in allen seinen Reactionen vermissen lässt. Diese Frage habe ich niemals und nirgends bejaht, im Gegentheil stets nur davon gesprochen: dass die Benzoleigenschaften im Naphtalin „nicht in der ganz gleichen, oder wenigstens nicht in ganz gleich prägnanter Weise zur Geltung kommen“ (S. 25) — oder: „dass in ihm die Eigenschaften des Benzolkernes nicht ungetrübt zur Geltung kommen — nicht unverschleiert in Erscheinung treten“ (S. 33) — oder: „dass das Naphtalin das Vorhandensein eines Benzolringes in seinem Kohlenstoffkerne nicht ganz unzweideutig und direct durch seine Reactionen zu erkennen giebt“ (S. 26) — u. s. w.

Aber abgesehen davon, dass also der oben citirte Satz aus Bamberger's Aufsatz auf mich und meine Ansichten über die Constitution des Naphtalins jedenfalls gar nicht zur Anwendung kommen kann, steht er überhaupt mit der ganzen Naphtalinfrage meines Erachtens in keinem Zusammenhang: Denn für die Annahme, dass in allen Naphtalinfunctionen alle specifischen Eigenschaften des Benzolringes zu vermissen seien, müsste der Beweis doch erst noch erbracht werden. Vor der Hand haben wir es in dieser Annahme nur mit einer Behauptung zu thun, die um so gewagter erscheinen muss, als das Gros der Chemiker bis vor kurzer Zeit die Eigenschaften und Functionen des Naphtalins in ziemlich gegentheiliger Auffassung als genügenden Grund betrachtet hat, um auf sie die Annahme von sogar zwei Benzolringen in seinem Kohlenstoffkern zu stützen. —

Wenn, S. 196 oben, Bamberger in seiner Entgegnung sagt:

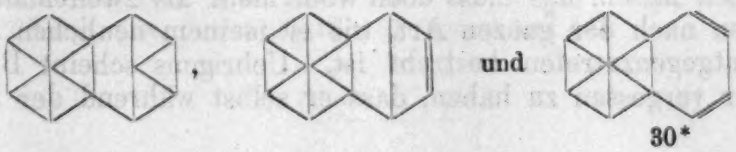
> „Wieso die Verschleierung der Benzolfunctionen in dieser besonderen Bindungsform des zweiten Ringsystems ihre höchst einfache und durchaus natürliche Erklärung findet, verstehe ich nicht!“

so muss ich gestehen, dass mir diese Erklärung eigentlich auffallend erscheint; jedenfalls aber wird sich dem ausgesprochenen Mangel leicht abhelfen lassen. — Wie bekanntlich jedes Elementaratom für die Rolle, die es in seinen verschiedenen Verbindungen spielt, also für die Functionen, die wir für dasselbe

aus den Eigenschaften dieser Verbindungen ableiten und ihm danach zuschreiben, wesentlich beeinflusst wird durch die Natur der anderen Bestandtheile, welche in diesen Verbindungen mit ihm vereinigt sind; genau so werden wir uns wohl auch die Functionen der Atomgruppen, speciell der Kohlenstoffcomplexe, auf die wir als Kohlenstoffkerne die organischen Verbindungen zurückzuführen pflegen, als nicht in allen ihren Verbindungen immer die ganz gleichen und immer in ganz gleich prägnanter Weise zum Ausdruck kommend denken müssen. Und ich meine, es gehört keine besonders grosse „Phantasie“ dazu, sich in der Vorstellung zurecht zu finden, dass dem entsprechend auch die Functionen des Benzolkernes durch Anlagerung eines zweiten Kohlenstoffsystemes in den von solchen Combinationen derivirenden Verbindungen je nach der Natur dieses Systemes in recht verschiedener Weise modificirt erscheinen müssen; und dass gerade eine Atomgruppe, die, wie ich mir das im Naphtalin an den Benzolkern angelagerte Kohlenstoffsystem als ein partielles Benzolsystem vorstelle[1]), nicht zu der von ihr erstrebten stabilen Bindung hat gelangen können und — wenn ich mich so ausdrücken darf — mit allen Kräften darauf spannt, ihre Bindungsform zu einer stabilen zu ändern[2]) und womöglich auf Kosten von Valenzen des vorhandenen Benzolringes selbst sich zu einer entsprechenden Bindung zu schliessen; — dass eine solche Atomgruppe, die also, so zu sagen, fortwährend in das Bindungssystem des Benzolkernes störend einzugreifen strebt, in ganz anderer und tiefergehender Weise die Functionen des Benzolkernes, sie verschleiernd und verdeckend, beeinflussen muss, wie ein fetter Rest, der, wenn auch mit zwei Valenzen und ringförmig angelagert, immerhin ein stabiles Bindungsgleichgewicht repräsentirt: — das hielt ich nach meinen früheren Aus-

[1]) Vergl. Ber. **15**, 1409. Speciell: dies. Journ. [2] **42**, 31.

[2]) Daher auch die Identität (?), jedenfalls wenigstens der leichte Wechsel folgender drei Bindungsformen:

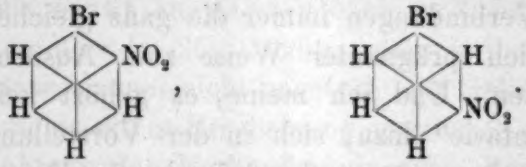


einandersetzungen für so leicht verständlich, dass mir eine weitere Ausführung überflüssig schien. —

Um kurz zu illustriren, was das S. 194 und 195 gegen meine Formeln Vorgebrachte, welches in dem Satz gipfelt:

„Wozu überhaupt die Symbole, wenn wir darauf verzichten, die wichtigsten Phänomene bildlich durch sie zur Erscheinung zu bringen?“ —

eigentlich bedeutet, genügt wohl folgendes Beispiel:



Die beiden vorstehenden Formeln sind (abgesehen von der in diesem Falle ganz bedeutungslosen diagonalen Bindung) die Symbole für o- und m-Bromnitrobenzol, die wohl von allen jetzt lebenden Chemikern, die überhaupt Structurformeln schreiben, anerkannt werden. Eins der wichtigsten Phänomene im Verhalten dieser beiden Verbindungen ist jedenfalls der Unterschied in der Reactionsfähigkeit ihrer Bromatome. Muss die Erläuterung von der Beweglichkeit des Bromatoms in der o-Verbindung dieser Formel nicht auch „als ein Anhängsel in Worten mit auf den Weg gegeben werden?“ Und was hat Bamberger nicht Alles schon als „erläuterndes Anhängsel in Worten“ den phantastischen centrischen Symbolen mit auf den Weg gegeben? Zuletzt die Bemerkung: Dass ihm selbst der ihnen zu Grunde liegende Begriff vollkommen unklar wäre! —

Gegenüber der folgenden, S. 196 befindlichen Bemerkung:

„Wenn alles das, was durch meine Versuche festgestellt ist, in diesen Formeln bereits ausgesprochen war, warum hat Claus die Wirkung der Additionen nicht vorausgesagt? Er hätte mir meine Arbeit dadurch wesentlich erleichtern können.“ —

muss ich bemerken, dass ich niemals behauptet habe,“ es hätte sich aus meinen Formeln die Wirkung der Additionen voraussagen lassen“; daran hat doch aber auch vernünftiger Weise Niemand Interesse gehabt, bevor die Thatsache, dass und wie diese Additionen ausführbar sind, festgestellt war; und ob sich Bamberger während seiner Untersuchungen durch eine Bemerkung meinerseits in irgend Etwas hätte beeinflussen lassen, das muss doch wohl mehr als zweifelhaft erscheinen nach der ganzen Art, wie er meinem neulichen Aufsatz entgegenzutreten bestrebt ist. Uebrigens scheint Bamberger vergessen zu haben, dass er selbst während der Ent-

wicklung seiner Untersuchungen einige Male[1]) den meiner Naphtalinformel zu Grunde liegenden Anschauungen sehr nahe geführt wurde. Als er dann aber — wegen des negativen Erfolges eines an und für sich gar Nichts beweisenden Versuches — diese, nach meiner Ansicht richtige, Fährte wieder verliess, hatte ich keine Veranlassung, vor dem Erscheinen seiner ausführlichen Mittheilungen in die Discussion über die Bedeutung und die Interpretation des experimentellen Materials einzutreten. Von da an ist allerdings unser Standpunkt ein wesentlich verschiedener[2]), insofern mir die interessanten neuen Thatsachen mit meinen schon seit Jahren entwickelten Anschauungen von der Constitution des Naphtalins vollkommen zu harmoniren scheinen, während Bamberger sich bemüht, aus ihnen eine ganz neue Theorie zu entwickeln. —

Auf welcher Seite die dabei gebrauchten Hilfsmittel zu der Erinnerung an ein Prokrustesbett berechtigen, mag das Folgende zeigen.

Was nämlich die ziemlich weitläufigen Ausführungen Bamberger's über die Frage nach der asymmetrischen und symmetrischen Anordnung des Naphtalinkernes (S. 196 bis 205) betrifft, so wird es — um die Art zu charakterisiren, wie in denselben aus chemischen Thatsachen und Vergleichen Argumente abgeleitet werden — genügen, auf die Analogie hinzuweisen, welche S. 202 (unten) und S. 203 zwischen den α- und β-Derivaten des Naphtalins einerseits, und den α- und β-Derivaten der Propionsäure andererseits constatirt wird, um zu zeigen, „dass auch in der symmetrischen Naphtalinformel Differenzen zum Ausdruck kommen, die vollkommen ausreichen, um die Verschiedenheit im Verhalten von α- und β-Körpern (?) begreiflich zu machen."

> „Sind diese Verschiedenheiten (zwischen α- und β-Bromnaphtalin) denn von anderer Ordnung wie diejenigen zwischen α- und β-Brompropionsäure?"

fragt Bamberger und antwortet direct mit „Nein"; ich aber meine, diese beiden Körperklassen lassen sich in diesem Sinne gar nicht miteinander vergleichen: Sie bieten gar keinen Grund zu einer Parallele, man müsste denn auf die Bezeichnungsart, die rein zufällig in α- und β- besteht, fussen wollen.

Freiburg i. B., 14. September 1890.

---

[1]) Ber **20**, 1706. Das. **21**, 1903.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **42**, 197 (unten) und 198.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton;

von

Paul C. Freer.

Die Einwirkung von Natrium auf Aceton wurde schon vor längerer Zeit von Fittig[1]) studirt, welcher, gestützt auf Löwig's und Weidmann's Erfahrungen[2]) die Beobachtung machte, dass sich dabei kein permanentes Gas entwickelt. Augenscheinlich hat Fittig nicht den in Aceton unlöslichen Körper isolirt, sondern das Produkt der Einwirkung von Natrium auf Aceton nur auf Pinakon verarbeitet. Kürzlich hat Beckmann[3]) eine Anzahl von Reactionen beschrieben, welche zwischen Aldehyden sowie Ketonen und metallischem Natrium stattfinden; er studirte dabei die Einwirkung von Natrium auf Acetophenon, wobei ein Körper $(C_6H_5)_2C\begin{matrix}ONa\\Na\end{matrix}$ entsteht, welcher sehr unbeständig ist und beim Lösen in Wasser Benzhydrol erzeugt. Offenbar war hier ein Natriumatom mit Sauerstoff in Verbindung getreten.

Dass im Aceton ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden könne, war bei der Aehnlichkeit zwischen Aceton und Acetessigester wahrscheinlich. Uebergiesst man Natrium mit Aceton, so erfolgt eine heftige Reaction, das Aceton geräth ins Sieden, und ein weisser, flockiger Körper scheidet sich ab; dabei wird ein Gas entwickelt, welches brennbar ist und offenbar Wasserstoff darstellt. Die Menge dieses Gases ist aber nicht so gross als man erwarten sollte; ein Theil wird augenscheinlich dazu verwendet, um das heisse und concentrirte Aceton zu reduciren. Nach einiger Zeit wird das Ganze in einen dicken Brei verwandelt, welcher einen sehr unbeständigen, in Aceton unlöslichen Körper enthält; dieser verändert sich rasch an der Luft, indem er sich dunkelroth färbt und offenbar pinakonartige, hochsiedende Produkte liefert.

Bessere Resultate erhält man, wenn man das metallische Natrium in fein zertheiltem Zustande mit einem grossen Volum wasserfreien Aethers bedeckt, und dann Aceton, mit Aether verdünnt, mittelst Tropftrichters zusetzt; dabei lässt man während der Dauer der Reaction einen Strom von trocknem und reinem Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Das Acetonnatrium scheidet sich in weissen Flocken ab, und da die Reaction langsam und ruhig verläuft, findet wenig Zersetzung und Reduction statt. Nachdem alles metallische Natrium verschwunden ist, wird der Niederschlag rasch mit der Pumpe filtrirt, mit Aether gewaschen, auf einen Thonteller gestrichen

[1]) Fittig, Ann. Chem. **110**, 25; **114**, 54.
[2]) Dies. Journ. **21**, 54. [3]) Ber. **22**, 912.

und im Vacuum über Paraffin getrocknet. Dieser Theil der Operation muss mit der grössten Geschwindigkeit geschehen, da selbst bei höchster Eile einige Zersetzung stattfindet. Die Natriumbestimmungen zeigen immer einen Ueberschuss von Natrium und das Produkt ist meistens schwach rosa gefärbt.

1. 0,4760 Grm. Substanz gaben 0,4434 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,5525 Grm. Substanz gaben 0,5547 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $CH_3-CONa=CH_2$:	Gefunden: 1.	2.
Na	28,75	30,17	32,63 %

Diese Analysen zeigen wenigstens, dass ein Atom Natrium auf ein Molekül Aceton kommt. Das feste Natriumacetonat, mit verdünnter Salzsäure behandelt, regenerirt Aceton, welch' letzteres durch die Jodoformreaction, sowie durch Bildung der löslichen Verbindung mit gefälltem Quecksilberoxyd nachgewiesen wurde. Um die Natur des Gases, welches sich entwickelt, zu erfahren, wurde eine kleine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen war, mit $^1/_{20}$ Grm. fein gepulvertem Natrium beschickt, alle Luft mittelst Ligroïn aus dem Apparat verdrängt und dann Aceton durch den Trichter zugesetzt, während das Gas über Wasser aufgefangen wurde. Das Gas wurde nun durch wiederholtes Waschen mit Alkohol und Wasser von Kohlenwasserstoff befreit, nach welcher Operation die Menge desselben der berechneten entsprach. Nun wurde es in ein Eudiometer übertragen, mit Sauerstoff gemischt und explodiren gelassen. Nach der Explosion wurde zu der rückständigen Menge Gas etwas Kalilauge gesetzt, wobei sich das Volum nach längerem Stehen nicht verminderte, es war also Wasserstoff bei der ursprünglichen Reaction entstanden.

Um die Constitution des Produktes der Einwirkung zu studiren, wurde auf oben angegebene Weise je ein Gramm Natrium in Acetonat verwandelt, und zu diesem die berechnete Menge Chlorkohlensäureester langsam zugesetzt, wobei eine heftige Reaction sofort eintrat. Der Aether fing an zu sieden, und ohne Erhitzung war die Einwirkung bald zu Ende. Wasser wurde nun zugesetzt, um gebildetes Chlornatrium zu lösen, das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der Aether abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und die gesammte Menge von fünf Operationen fractionirt. Dabei entsteht als Hauptprodukt ein Oel, welches zwischen 126° und 130° siedet. Dieses wurde durch wiederholtes Fractioniren als eine farblose, stark pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

1. 0,1089 Grm. Substanz gaben 0,2275 Grm. CO_2 u. 0,1021 Grm. H_2O.
2. 0,1655 Grm. Substanz gaben 0,3518 Grm. CO_2 u. 0,1462 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,40	56,96	56,96 %
H	7,60	10,10	9,64 „

Berechnet für Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$: C=73,47 %, H=10,20 %.

Das Resultat dieser Analysen zeigt, dass kein Mesityloxyd vorliegt, aber ebenso wenig stimmen die Zahlen mit einem, dem Acetessigester isomeren Körper. Um nun zu sehen, ob Mesityloxyd bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton entsteht, wurde die Operation wie oben angegeben durchgeführt, nur dass der Zusatz von Chlorkohlensäureester unterlassen wurde. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein geringer Rückstand, welcher, von fünf Operationen vereinigt, der Destillation unterworfen wurde. Das so gebildete Oel siedete zwischen 125°—130°, und hatte alle Eigenschaften des Mesityloxyds. Eine geringe Menge Mesityloxyd wird also bei jeder Operation gebildet. Um das Produkt der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetonat von dieser Verbindung zu befreien, wurde das oben analysirte, bei 128°—129° siedende Oel mit Phenylhydrazin behandelt. Dabei trat Erwärmung und Abscheidung von Wasser ein.

Das Oel wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, mit Säure gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Das Produkt siedete bei 128°—129°, besass einen fruchtähnlichen Geruch, reagirte nicht mit Phenylhydrazin und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1371 Grm. Substanz gaben 0,2785 Grm. CO_2 u. 0,1149 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	55,40	55,10 %
H	7,60	9,19 „ .

Das Produkt stimmt also jetzt annähernd mit den Zahlen für Acetessigester. Zwei Dampfdichtebestimmungen im Anilindampf ergaben folgende Zahlen:

I. Substanz 0,1359 Grm.		II. Substanz 0,2040 Grm.	
$t = 30°$	$v = 29{,}6$ Ccm.	$t = 29°$	$v = 58$ Ccm.
$B = 733$ Mm.	$D = 4{,}27$	$B = 733$ Mm.	$D = 4{,}44$

Berechnet D für $C_6H_{10}O_3 = 4{,}50$.

Da das Semester zu Ende ist und meine Substanz nicht mehr ausreicht, um die Analysen und Reinigungsmethoden fortzusetzen, so kann ich an dieser Stelle nur die Vermuthung aussprechen, dass hier ein Isomeres des Acetessigesters vorliegt, entstanden nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}\!\!Na + ClCOOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}\!\!-COOC_2H_5 + NaCl.$$

Ich gedenke diese Untersuchung fortzusetzen.

Chemisches Laboratorium, University of Michigan.

Ueber einige Derivate der Melidoessigsäure;

von

Dr. **Richard Krüger.**[1])

Vor einigen Jahren beobachtete Hr. Prof. Drechsel bei der Einwirkung von Natriumcyamid auf Monochloressigäther die Bildung einer eigenthümlichen Säure, welche als Essigsäure, in deren Methyl 1 Atom Wasserstoff durch Melamid, $C_3N_6H_5$, vertreten ist, betrachtet werden kann, und welche den Namen Melidoessigsäure erhielt.[2]) Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Drechsel habe ich diese Säure und einige interessante Derivate derselben näher untersucht, deren Beschreibung den Inhalt der folgenden Blätter bildet.

Darstellung der Melidoessigsäure.

Bei der Darstellung der Melidoessigsäure verfuhr ich im Allgemeinen nach der von Drechsel[3]) angegebenen Methode, nur wandte ich die doppelten Mengen der daselbst angeführten nöthigen Substanzen an. Ich löste 10 Grm. blankes Natrium in Alkohol, versetzte die erkaltete Lösung mit 20 Grm. Cyanamid, welches ich vorher in 40 Ccm. Alkohol gelöst hatte, und fügte ein gleiches Volumen wasserfreien Aethers hinzu. Nachdem dann der entstandene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit befreit worden war, wurde eine Mischung von 10 Grm. Cyanamid (in 20 Ccm. Alkohol gelöst) mit 30 Grm. Monochloressigäther[4]) hinzugegeben, und das Ganze 6—8 Stun-

---

[1]) Auszug aus des Verf.'s Inaug.-Dissert.; Leipzig 1888.

[2]) Dies. Journ. [2] **11**, 332.

[3]) Dies. Journ. [2] **11**, 337.

[4]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass ich stets nach folgendem Verfahren die grösste Ausbeute an Monochloressigäther erzielt habe. Ich unterwarf berechnete Mengen von Monochloressigsäure, Alkohol und Schwefelsäure der Destillation. Der gebildete Monochloressigäther wurde sodann mit Wasser ausgefällt und von der anhaftenden schwefligen Säure durch Waschen mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron befreit. Darauf wurde dem Aether durch geschmolzenes Chlorcalcium das ihm anhaftende Wasser entzogen, und derselbe der fractio-

den lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. Nunmehr wurde Alles in verdünnter Natronlauge gelöst, abfiltrirt, der anwesende Aether verjagt, und die Säure durch Essigsäure gefällt. Der so erhaltene weisse, etwas gelblich gefärbte, krystallinische Niederschlag wurde dann auf ein Filter gebracht, mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, und in die Lösung unter guter Abkühlung in einer Kältemischung Salzsäuregas eingeleitet. Unterlässt man die Kühlung, so löst sich infolge der eintretenden Erhitzung Alles wieder auf. Die in grossen Nadeln ausgeschiedene salzsaure Verbindung der Melidoessigsäure wurde darauf einige Mal umkrystallisirt, dann in Wasser gelöst, und die Säure heiss mit Ammoniak gefällt. Geschieht der Zusatz von Ammoniak allmählich und unter Umrühren, so scheidet sich die Melidoessigsäure krystallinisch in kleinen, weissen Nädelchen ab, welche, durch Filtration von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Fliesspapier abgepresst und getrocknet werden. Ich habe zur Darstellung wiederholt die oben angeführten Quantitäten von Natrium, Cyanamid etc. angewendet und stets eine Ausbeute von 14—15 Grm. Melidoessigsäure erhalten. Es ist dies immerhin eine leidlich gute Ausbeute. Lässt man jedoch bei der Darstellung, kurz vor Beendigung der Reaction, durch den Rückflusskühler etwas Wasser zufliessen, so wird der im Kolben befindliche Brei sofort fest und die Reaction ist kurz darauf beendet. Diese so verdickte Masse giebt eine weit bessere Ausbeute von Melidoessigsäure. Ich erhielt aus denselben Agentien wie früher eine Ausbeute von 20—21 Grm.

Einige Salze der Melidoessigsäure.

Kalisalz. Darstellung. Man setzt zu verdünnter, kohlensäurefreier Kalilauge Melidoessigsäure, bis sich von dieser nichts mehr löst und fällt die Lösung durch Alkohol. Darauf wird

---

nirten Destillation unterworfen. Ich erzielte auf diese Weise sehr befriedigende Resultate und eine der theoretischen Ausbeute sehr nahekommende. Es ergaben 50 Grm. Monochloressigsäure mit 80 Grm. 90 bis 96procentigem Alkohol und 70 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure 62,5 Grm. reinen Monochloressigäther.

abfiltrirt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, fast unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich dagegen in Wasser.

Natronsalz. Darstellung analog der des Kalisalzes. Eigenschaften und Verhalten siehe dieses.

Kalksalz. Melidoessigsäure wird im Ueberschuss in Kalkmilch eingetragen, abfiltrirt, und dann das Salz durch Alkohol gefällt. Anfangs scheidet sich das Salz als weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher aber durch längeres Stehen in der Kälte krystallinisch wird.

Barytsalz. Melidoessigsäure wird im Ueberschuss in wasserklare Aetzbarytlösung eingetragen, und das Salz aus dem Filtrat durch Alkohol gefällt. Es bildet ebenfalls ein weisses, krystallinisches Pulver.

Verhalten der Melidoessigsäure gegen Barythydrat.

Wie bereits Drechsel[1]) angiebt, wird Melidoessigsäure leicht von Barytwasser gelöst, wobei sich durch Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak eine neue Säure bildet. Um dieselbe darzustellen, wurde eine grössere Quantität Melidoessigsäure, von beiläufig 14 Grm., mit überschüssiger, reiner, concentrirter Barytlösung versetzt und, nachdem Alles gelöst war, in einer Retorte am Rückflusskühler mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, bis sich kein Entweichen von Ammoniakgas mehr bemerkbar machte. Während anfangs die Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig war, schied sich nach und nach ein weisser, körniger, griessartiger Niederschlag aus, welcher sich im Fortgange des Processes vermehrte. Nach Beendigung der Reaction wurde die überstehende klare Flüssigkeit vorsichtig vom Rückstand abgegossen, wieder zum Kochen erhitzt und aller Baryt aus der heissen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt. Darauf wurde abfiltrirt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Bei genügender Concentration schieden sich flimmernde Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskope schöne rhombische Täfelchen

[1]) Dies. Journ. [2] 11, 339.

zeigten und getrocknet einen perlmutterartigen Glanz annahmen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie sich ausserordentlich leicht lösten, wurden sie völlig rein erhalten.

Der Rückstand in der Retorte wurde in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, worauf sich beim Erkalten in Menge prachtvolle, weisse Nadeln ausschieden, die zu Büscheln vereinigt waren. Dieselben wurden von der Chlorbaryum enthaltenden Mutterlauge abfiltrirt und ebenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute aus Lösung sowohl wie aus Rückstand ist jedoch nicht besonders bedeutend. Wegen dieses Umstandes und, um festzustellen, ob ein Ueberschuss von Barytwasser der Bildung der neuen Säure förderlich sei oder nicht, wurden folgende Versuche angestellt.

Es hatte sich nämlich bei eingehender Prüfung ergeben, dass die Melidoessigsäure sich heiss in 30 Theilen bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Barytwassers löst. Darauf fussend wurde:

1. $^1/_2$ Grm. Melidoessigsäure in 15 Ccm. $Ba(OH)_2$-Lösung von gesättigter Beschaffenheit gelöst und die Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, bis eben keine Entwicklung von Ammoniakgas mehr bemerkbar war. In diesem Falle war die Ausbeute der schon früher angegebenen gleich, d. h. wenig befriedigend.

2. $^1/_2$ Grm. Melidoessigsäure wurde in 15 Ccm. Barytlösung gelöst und dazu 1 Grm. reine Barytkrystalle zugesetzt, dann wie oben verfahren.

3. $^1/_2$ Grm. Melidoessigsäure in 15 Ccm. Barytlösung gelöst und dazu 2 Grm. Barytkrystalle. U. s. f.

Im Ganzen wurden 5 Versuche angestellt, also zuletzt: $^1/_2$ Grm. Melidoessigsäure in 15 Ccm. $Ba(OH)_2$-Lösung und dazu 4 Grm. Barytkrystalle.

Die beste Ausbeute an neuer Säure, welche aus dem Rückstand in der Retorte durch Behandeln mit heisser Salzsäure abgeschieden wurde, erzielte ich durch den Versuch 3. Es hatte sich somit herausgestellt, dass ein nicht unbeträchtlicher Ueberschuss von Barythydrat die Bildung dieser Säure fördert. Ich bin dann auch im Weiteren bei der Darstellung grösserer Quantitäten Säure den unter 3 angegebenen Verhältnissen gefolgt und habe stets gute Resultate erzielt.

Aus den Flüssigkeiten, die von dem in der Retorte befindlichen Rückstande jedesmal abgegossen worden waren, schied

sich, nachdem aller Baryt durch Schwefelsäure gefällt und darauf filtrirt war, beim Eindampfen ein theils krystallinischer, theils flockiger Niederschlag aus. Um beide von einander zu trennen, wurden sie mit verdünnter Salzsäure behandelt; der flockige löste sich, während der krystallinisch-körnige ungelöst zurückblieb. Darauf wurde abfiltrirt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Die angeschossenen Kryställchen zeigten unter dem Mikroskope die schon erwähnte Krystallform der neuen Säure.

Die salzsaure Lösung des flockigen Niederschlages wurde hingegen mit Ammoniak neutralisirt. Nach längerem Stehen schieden sich kleine, glänzende Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskope sich ebenfalls als kleine Täfelchen von rhombischer Gestalt repräsentirten. Nach ihrem Verhalten waren sie ebenfalls identisch mit der neuen Säure. Es hatte sich mithin gezeigt, dass bei der Darstellung dieser Säure dieselbe nicht allein gelöst in der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit vorhanden ist, sondern auch, und in bei Weitem grösserer Menge, den körnig-griessartigen Niederschlag ausmacht.

Erwähnenswerth ist ferner noch, dass die Mutterlaugen der aus dem Rückstande in der Retorte erhaltenen Säure, vorsichtig mit Ammoniak versetzt, noch bemerkenswerthe Ausbeute an dieser liefern. Man darf jedoch mit dem Zusatz eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da die Säure sich sehr leicht im Ueberschuss dieses Fällungsmittels löst.

Die Analyse der durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Säure ergab folgende Zahlen:

1. 0,1885 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt: 0,058 Grm. H_2O = 0,00644 Grm. H = 3,52 % H; und 0,2235 Grm. CO_2 = 0,06095 Grm. C = 32,33 % C.

2. 0,2035 Grm. Substanz, nach Dumas verbrannt, ergaben: 48,9 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,0615085 Grm. N = 30,226 % N.

Die aus den Analysen erhaltenen Werthe stimmen für die Formel:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} COOH,$$

aus welcher sich folgende Procente berechnen:

		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_5	60	32,25	32,33	—
H_8	6	3,22	3,52	—
N_4	56	30,10	—	30,22
O_4	64	34,43	—	—
	186	100,00	—	—

Diese neue Säure kann als eine Melidoessigsäure betrachtet werden, in welcher die Amidgruppen des Melamids durch Hydroxyl ersetzt sind. Sie erhielt den Namen Ammelidoessigsäure. Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol; krystallisirt in rhombischen oder monoklinen Täfelchen und bildet eine Reihe schön krystallisirter und wohl charakterisirter Salze.

Verbindungen der Ammelidoessigsäure.

Ammelidoessigsaures Kupferoxyd.

a) Setzt man zu einer kochenden, wässrigen Lösung von Ammelidoessigsäure im Ueberschuss eine gesättigte Lösung von $CuSO_4$, so scheiden sich beim Erkalten schön ausgebildete, dunkelblau gefärbte rhombische Täfelchen ab. Dieselben sind in kaltem Wasser vollständig unlöslich, in heissem Wasser und verdünnten Mineralsäuren, wie auch in Essigsäure nur in Spuren löslich.

b) Zu einer kochenden Lösung von Ammelidoessigsäure wird eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zugefügt. Es entsteht zunächst eine Trübung, welche bei weiterem Zusatz wieder verschwindet. Beim Erkalten scheiden sich hellblau gefärbte Kryställchen aus; dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in kochendem. Aus letzterem umkrystallisirt, bilden sie rhombische Täfelchen.

Die Analyse der gereinigten und getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

1. 0,2205 Grm. Substanz verloren bis auf 180° erhitzt 0,044 Grm. Wasser = 19,95 % und lieferten darauf stark geglüht, zuletzt im Wasserstoffstrome, 0,025 Grm. Cu = 14,17 %, d. i., auf wasserhaltige Substanz berechnet, gleich 11,33 % Cu.

2. 0,0820 Grm. krystallwasserhaltiger Substanz gaben, mit vorgelegtem CuO und met. Cu, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0303 Grm. H_2O = 0,00336 Grm. H = 4,08 %; und 0,0658 Grm. CO_2 = 0,0179 Grm. C = 21,86 %.

3. 0,1051 Grm. krystallwasserhaltiger Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 17,4 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,0219 Grm. N = 20,83 %.

Die Resultate entsprechen der Formel:

$$\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right\}COO \right)_2 Cu + 6\,H_2O.$$

Das Salz krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser.

			Berechnet:	Gefunden:		
				1.	2.	3.
Krystallwasserhaltige Substanz	C_{10}	120	22,16	—	21,83	—
	H_{22}	22	4,06	—	4,08	—
	N_8	112	20,68	—	—	20,33
	O_{14}	224	41,39	—	—	—
	Cu	63,5	11,71	11,33	—	—
		541,5	100,00	—	—	—
	$6H_2O$	108	19,04	19,95	—	—

Ammelidoessigsaures Silberoxyd.

Silbernitrat wird zu einer Lösung von Ammelidoessigsäure zugesetzt. Weisser, zunächst flockiger, nachher krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, verändert sich nur wenig am Licht und krystallisirt mit Krystallwasser. Das Salz wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

0,4235 Grm. Substanz verloren auf 180° erhitzt 0,0160 Grm. H_2O = 3,77 % und lieferten, hierauf stark geglüht, zuletzt im Sauerstoffstrome, 0,1895 Grm. Ag = 46,5 %.

Aus diesen gefundenen Werthen lässt sich eine Formel für ein gleichartig constituirtes Silbersalz nicht ableiten. Sie entsprechen vielmehr einem Gemenge von zwei verschiedenartig constituirten, z. B. ungefähr diesem:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right\}COOAg + C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.OH \\ CN.NH \\ CN.O— \end{matrix}\right\}——Ag\,COOAg + 1{,}5\,H_2O.$$

Es verlangt nämlich die Formel:

$$C_{10}H_9N_8O_8Ag_3 + 1{,}5H_2O = 3{,}75\,\%\ H_2O$$

und

$$C_{10}H_9N_8O_8Ag_3 = 46{,}75\,\%\ Ag.$$

Ammelidoessigsaures Bleioxyd.

Zu einer kochenden Lösung von Ammelidoessigsäure setzt man essigsaures Bleioxyd im Ueberschuss zu, worauf sich beim Erkalten schöne, durchsichtige, wasserklare Kryställchen ausscheiden, welche sowohl in kaltem, wie kochendem Wasser unlöslich sind. Dieselben wurden abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

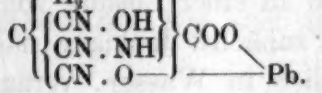
1. 0,6590 Grm. Substanz verloren, bis 180° erhitzt, nur 0,005 Grm. an Gewicht. Dieser Gewichtsverlust ist so gering, dass die Annahme, das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser, ganz berechtigt erscheint.

2. 0,6540 Grm. Substanz wurden an der Luft stark geglüht und aus dem Gemenge von Bleioxyd und metallischem Blei die Gesammtmenge an Blei bestimmt. Die Analyse ergab 0,345 Grm. Blei = 52,75 %.

3. 0,2381 Grm. Substanz gaben, mit vorgelegtem CuO und met. Cu, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0288 Grm. H_2O = 0,00253 Grm. H = 1,06 % und 0,1335 Grm. CO_2 = 0,0364 Grm. C = 15,28 %.

4. 0,4232 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 47,4 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,059626 Grm. N = 14,08 %.

Dem Salze kommt demnach die Formel zu: $C_5H_4N_4O_4Pb$ und dürfte es folgende Constitution haben:



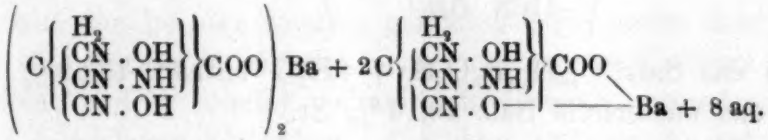
		Berechnet:	Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_5	60	15,34	15,28	—	—
H_4	4	1,02	1,06	—	—
N_4	56	14,32	—	14,08	—
O_4	64	16,38	—	—	—
Pb	207	52,94	—	—	52,75
	391	100,00	—	—	—

Ammelidoessigsaurer Baryt.

Man giebt zu einer kochenden Lösung von Ammelidoessigsäure eine gesättigte Lösung von Barythydrat im Ueberschuss, so dass die Flüssigkeit alkalisch wird. Der überschüssige

Baryt wird hierauf durch Kohlensäure gefällt, das Ganze zum Sieden erhitzt, vom $BaCO_3$ abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das Salz krystallisirt in schön ausgebildeten, etwas lang gestreckten rhombischen Täfelchen mit 8 Mol. Krystallwasser, ist in viel heissem Wasser löslich, jedoch unlöslich in kaltem Wasser, wie in kalten verdünnten Mineralsäuren, leichter löslich in conc. HCl.

Nach den angestellten Analysen bildet das Salz ein Doppelsalz von jedenfalls folgender Zusammensetzung:



Die Analyse desselben ergab Folgendes:

1. 0,1254 Grm. verloren, mehrstündig bis auf 180° erhitzt, 0,140 Grm. H_2O = 11,16 %.

2. 0,1114 Grm. entwässerte Substanz gaben, in HCl gelöst, mit H_2SO_4 als $BaSO_4$ gefällt, Flüssigkeit abgedampft und Rückstand geglüht, 0,0689 Grm. $BaSO_4$ = 0,0405 Grm. Ba = 36,36 %; d. i. auf wasserhaltige Substanz berechnet = 32,29 %.

3. 0,1652 Grm. Substanz gaben, mit vorgelegtem CuO und met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0413 Grm. H_2O = 0,0046 Grm. H = 2,78 % und 0,111 Grm. CO_2 = 0,03027 Grm. C = 18,32 %.

4. 0,1203 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 16,7 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,02105586 Grm. N = 17,50 %.

			Berechnet:	Gefunden:		
				1.	2.	3.
Krystallwasserhaltige Substanz	C_{20}	240	18,56	18,32	—	—
	H_{34}	34	2,62	2,78	—	—
	N_{16}	224	17,32	—	17,50	—
	O_{24}	384	29,72	—	—	—
	Ba_3	411	31,78	—	—	32,29
		1293	100,00	—	—	—
	$8H_2O$	144	11,13	—	—	11,16

Ammelidoessigsaurer Strontian.

Die Darstellung dieses Salzes ist analog derjenigen des Barytsalzes. Es bildet schöne, durchsichtige, linear ausgedehnte rhombische oder monokline Täfelchen, löst sich in heissem Wasser und kalter conc. Salzsäure.

Die Analyse des gereinigten Salzes ergab:

1. 0,2202 Grm. Substanz, auf 180° erhitzt, verloren 0,0292 Grm. H_2O oder 13,26 %.

2. 0,1910 Grm. entwässerte Substanz lieferten, in HCl gelöst, mit H_2SO_4 als $SrSO_4$ gefällt, Flüssigkeit verdampft und Rückstand geglüht, 0,0749 Grm. $SrSO_4$ = 0,03571 Grm. Sr = 18,69 %.

Das Salz ist hiernach folgendermassen zusammengesetzt:

$$\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN \cdot OH \\ CN \cdot NH \\ CN \cdot OH \end{matrix}\right\} COO \right)_2 Sr + 4H_2O;$$

denn das Salz $C_{10}H_{10}N_8O_8Sr + 4H_2O$ enthält 13,59 % H_2O und das wasserfreie Salz 19,14 % Sr.

Ammelidoessigsaurer Kalk.

Eine kochende Lösung von Ammelidoessigsäure wurde mit Kalkhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann heiss filtrirt, und der überschüssige Kalk durch CO_2 ausgefällt. Darauf wurde wieder zum Sieden erhitzt, um den gelösten $CaCO_3$ zu fällen, wieder filtrirt, zur Krystallisation eingedampft, und das Salz, welches sich in heissem Wasser löst, durch Umkrystallisiren aus letzterem gereinigt.

Das Salz krystallisirt ähnlich wie das Strontiansalz. Die Analyse ergab:

1. 0,2301 Grm. Substanz verloren, auf 180° erhitzt, 0,0193 Grm. H_2O = 8,38 %.

2. 0,2108 Grm. entwässerte Substanz gaben, im Platintiegel stark geglüht, 0,045 Grm. CaO = 0,03214 Grm. Ca = 15,24 %.

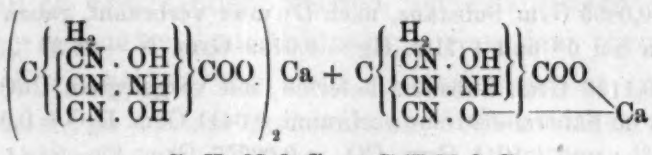
Die Formel:

$$\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN \cdot OH \\ CN \cdot NH \\ CN \cdot OH \end{matrix}\right\} COO \right)_2 Ca + 2H_2O = C_{10}H_{10}N_8O_8Ca + 2H_2O$$

verlangt 8,07 % H_2O; und die Formel:

$$\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN \cdot OH \\ CN \cdot NH \\ CN \cdot OH \end{matrix}\right\} COO \right)_2 Ca = C_{10}H_{10}N_8O_8Ca$$

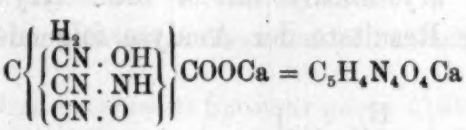
verlangt 9,75 % Ca; während hingegen den Formeln:



$$= C_{10}H_{10}N_8O_8Ca + C_5H_4N_4O_4Ca$$

12,61 % Ca

und



17,85 % Ca entsprechen.

Aus den bei der Analyse gefundenen Procenten lässt sich aber eine Formel für ein gleichartig constituirtes Kalksalz nicht ableiten, und es scheint vielmehr ein Gemenge verschiedener Salze vorgelegen zu haben. Um nun ersteres zu erhalten, schlug ich folgendes Verfahren ein. Ich nahm äquivalente Mengen von Ammelidoessigsäure und $CaCO_3$ und zwar berechnet a) auf die Formel $C_{10}H_{10}N_8O_8Ca$, und b) auf die Formel $C_5H_4N_4O_4Ca$. — Zunächst stellte ich mir chemisch reinen $CaCO_3$ dar, indem ich reine Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Ammoniak versetzte und den krystallinischen Niederschlag, nachdem er ausgewaschen, zuletzt bei 100° trocknete. Darauf wurde die berechnete Menge $CaCO_3$ im Platintiegel abgewogen und durch fortgesetztes Glühen zu CaO verwandelt. Als constantes Gewicht eingetreten war, wurde der Kalk zunächst mit etwas heissem Wasser gelöscht, darauf mehr kochendes Wasser und die wässrige Lösung der berechneten Menge Säure zugefügt und schliesslich die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Bei Kalksalz a), woselbst 0,25 Grm. $CaCO_3$ zu 0,93 Grm. Ammelidoessigsäure in Wechselwirkung traten, schieden sich sofort, ohne dass eingedampft zu werden brauchte, schon aus der heissen Lösung schöne, flimmernde Kryställchen in Form von quadratischen Prismen aus, die sich bei langsamem Erkalten der Mutterlauge stetig vermehrten. Dieselben wurden umkrystallisirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

1. 0,1878 Grm. Substanz verloren, auf 180° erhitzt, 0,0288 Grm. H_2O = 15,33 %.

2. 0,1590 Grm. entwässerte Substanz gaben, im Platintiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0,0218 Grm. CaO = 0,0155 Grm. Ca = 9,74 %; dies beträgt auf wasserhaltige Substanz berechnet = 8,25 % Ca.

3. 0,0855 Grm. Substanz, nach Dumas verbrannt, gaben 15,8 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,0199 Grm. N = 23,27 %.

4. 0,1128 Grm. Substanz lieferten, mit vorgelegtem CuO und met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0411 Grm. H_2O = 0,00456 Grm. H = 4,04 %; und 0,1011 Grm. CO_2 = 0,02757 Grm. C = 24,44 %.

Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser und entsprechen die Resultate der Analyse folgender Formel:

$$\left(C\begin{Bmatrix} H_2 \\ CN\,.\,OH \\ CN\,.\,NH \\ CN\,.\,OH \end{Bmatrix} COO\right)_2 . Ca + 4H_2O;$$

			Berechnet:		Gefunden:	
				1.	2.	3.
Krystallwasserhaltige Substanz	C_{10}	120	24,89	24,44	—	—
	H_{18}	18	3,73	4,04	—	—
	N_8	112	23,23	—	23,7	—
	O_{12}	192	39,86	—	—	—
	Ca	40	8,29	—	—	8,25
		482	100,00	—	—	—
	$4H_2O$	72	14,93	—	—	15,44

Aus der Analyse dieses Salzes ersieht man, dass dasselbe rein war. Es hatte somit das unter a) angegebene Verfahren zum gewünschten Ziele geführt.

Anders verhielt es sich jedoch mit dem Kalksalz b). Es traten hier 0,5 Grm. $CaCO_3$ mit 0,93 Grm. Ammelidoessigsäure in Wechselwirkung und zwar berechnet auf die Formel $C_5H_4N_4O_4Ca$. Die Reaction erfolgte beim Zusammenbringen beider Agentien nicht sogleich, es musste vielmehr die Flüssigkeit bis zu einer gewissen Concentration eingedampft werden, ehe sich Kryställchen ausschieden. Dieselben waren aber bei Weitem schöner ausgebildet, als die des andern Kalksalzes und wurden ebenfalls analysirt, wobei jedoch die gefundenen Werthe keinen Aufschluss über die Constitution dieses zweiten Kalksalzes gaben.

Ammelidoessigsaures Natron.

Neutralisirt man eine kochende wässrige Lösung von Ammelidoessigsäure mit verdünnter kohlensäurefreier Natronlauge und dampft dann zur Krystallisation ein, so krystallisirt das

Natronsalz in prachtvollen, weissen, seideglänzenden Kryställchen aus, die unter dem Mikroskope eine dem Strontiansalz ähnliche Form zeigen, nur nicht so lang gestreckt sind. Das Salz ist leicht in kaltem und heissem Wasser löslich und krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz ergab bei der Analyse:

1. 0,1815 Grm. Substanz verloren, auf 120° erhitzt, 0,0275 Grm. H_2O = 15,15 %.

2. 0,1540 Grm. entwässerte Substanz gaben 0,0528 Grm. Na_2SO_4 = 0,0171 Grm. Na = 11,10 %, d. i. auf wasserhaltige Substanz berechnet = 9,42 %.

3. 0,111 Substanz gaben, mit vorgelegtem CuO und met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0401 Grm. H_2O = 0,0044 Grm. H = 3,96 %, und 0,1011 Grm. CO_2 = 0,02757 Grm. C = 24,83 %.

4. 0,0939 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 17,02 Ccm. N, trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,02138852 Grm. N = 22,77 %.

Die Zahlen stimmen für die Formel:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} COONa + 2H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_5	60	24,59	24,83	—	—
H_9	9	3,68	3,96	—	—
N_4	56	22,95	—	22,77	—
O_6	96	39,36	—	—	—
Na	23	9,42	—	—	9,42
	244	100,00	—	—	—
$2H_2O$	36	14,75	—	—	15,15

Ammelidoessigsaures Kali.

Darstellung analog der des Natronsalzes. Es ist demselben auch ähnlich krystallisirt und enthält ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in heissem, wie in kaltem Wasser. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz wurde analysirt:

1. 0,2407 Grm. Substanz verloren, auf 120° erhitzt, 0,0359 Grm. H_2O = 14,91 %.

2. 0,2048 Grm. entwässerte Substanz wurde im Platintiegel in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich in einer Ammoniakatmosphäre geglüht. Erhalten wurden 0,0819 Grm. K_2SO_4 = 0,0367 Grm. K = 17,91 %.

Die Formel

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}CN\,.\,OH\\ CN\,.\,NH\\ CN\,.\,OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}COOK + 2H_2O$$

verlangt 13,84% H_2O und die nämliche Formel ohne Krystallwasser 17,41% K.

Man ersieht, die gefundenen Werthe für Kalium und Krystallwasser differiren zusammen mit den berechneten bis fast um 1%. Die Ursache ist jedenfalls darin zu suchen, dass dieses Salz sehr leicht Wasser aus der Luft anzieht und so eine genaue Analyse schwer möglich macht. Es ist jedoch nach Allem anzunehmen, dass ihm obige Constitution zukommt.

Ammelidoessigsaures Ammonium.

Eine kochende Lösung von Ammelidoessigsäure wird mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisirt, worauf man die Flüssigkeit über gebranntem Kalk in einer Ammoniakatmosphäre verdunsten lässt. Das auskrystallisirte Salz ergab analysirt folgende Werthe:

1. 0,1194 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 27,8 Ccm. N, trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,034988 Grm. N = 29,30%.

2. 0,2903 Grm. Substanz gaben, mit vorgelegtem CuO und met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,1448 Grm. H_2O = 0,0160 Grm. H = 5,51%; und 0,2658 Grm. CO_2 = 0,0725 Grm. C = 24,97%.

Hieraus berechnet sich die Formel

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}CN\,.\,OH\\ CN\,.\,NH\\ CN\,.\,OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}COONH_4 + 2H_2O;$$

wie folgende Zusammenstellung giebt:

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_5	60	25,10	24,97	—
H_{13}	13	5,43	5,51	—
N_5	70	29,28	—	29,30
O_6	96	40,19	—	—
	239	100,00	—	—

Verhalten der Melidoessigsäure gegen Salzsäure bei 180° in zugeschmolzenen Röhren.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Salzsäure auf Melidoessigsäure Ammelidoessigsäure zu erhalten nach der Gleichung:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.NH \\ CN.NH_2 \\ CN.NH_2 \end{matrix}\right\}COOH + 2HCl + 2H_2O =$$

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right\}COOH + 2NH_4Cl,$$

wurden je 3—4 Grm. Melidoessigsäure in zugeschmolzenen, schwer schmelzbaren Kaliglasröhren mit concentrirter HCl mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt, bis Alles gelöst war. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren war ein ziemlich bedeutender Druck zu beobachten, dem eine heftige Gasentwickelung folgte, wobei das entweichende Gas sich als Kohlensäuregas auswies. In Folge dessen schäumte die Flüssigkeit auch beim Ausgiessen auf. Nach einiger Zeit schieden sich aus derselben prächtige, wasserklare Krystalle aus, tetragonale oder rhombische Säulen und Prismen, auch Nädelchen, welche, unter dem Mikroskope betrachtet, jedoch durchaus keine Aehnlichkeit mit der charakteristischen Krystallform der Ammelidoessigsäure hatten. Von der Mutterlauge befreit, wurden dieselben behufs Reinigung und vollständiger Trennung von dem mitgebildeten Salmiak mit warmem, absolutem Alkohol behandelt, worin sie sich leicht lösten, während der Salmiak ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrere Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, bis kein Chlor mehr nachzuweisen war. Die Analysen zeigten, dass dieses Produkt ausserordentlich schwer rein zu erhalten ist und nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden kann.

Diese neue Verbindung ist eine starke Säure, ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser sowohl in schönen Prismen, als auch in Nadeln. Letztere wandeln sich auch in jene um, während dies umgekehrt

nicht geschieht. Von der Säure wurden folgende Analysen gemacht:

1. 0,8838 Grm. Substanz, im Vacuum über H_2SO_4 bis zu constantem Gewicht, gelassen und später bis 180° erhitzt, verloren 0,0805 Grm. H_2O = 9,108 %.

Mit entwässerter Substanz:

2. 0,2246 Grm. Substanz, mit CuO und vorgelegten Kupferdrehspänen zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,2671 Grm. CO_2 = 0,07284 Grm. C = 32,43 %; und 0,0589 Grm. H_2O = 0,00654 Grm. H = 2,91 %.

3. 0,1993 Grm. Substanz, nach Dumas verbrannt, lieferten 36,07 Ccm. N bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,045326 Grm. N = 22,74 %.

Die aus diesen Analysen erhaltenen Werthe stimmen überein mit den für die Formel $C_5N_3H_5O_5 + H_2O$ berechneten.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_5	60	32,08	32,43	—
N_3	42	22,46	—	22,74
H_5	5	2,67	2,91	—
O_5	80	42,79	—	—
	187	100,00	—	—
H_2O	18	8,78	9,10	—

Hieraus lässt sich schliessen, dass die Melidoessigsäure durch Weggang von 3 Mol. Ammoniak in obige Verbindung übergegangen ist nach folgender Gleichung:

$$C_5H_8N_6O_2 + 3H_2O = C_5H_5N_3O_5 + 3NH_3.$$

Diese Säure steht demnach zu der Melidoessigsäure in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Cyanursäure zum Melamin; man kann dieselbe in der That auffassen als eine Essigsäure, in der 1 Atom H durch $C_3N_3O_3H_2$ (Cyanursäure minus 1 Atom H) ersetzt ist. Schreiben wir also die Formel der Melidoessigsäure:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}CN\,.\,NH\\ CN\,.\,NH_2\\ CN\,.\,NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}COOH,$$

so wird diejenige der neuen Säure:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}CN\,.\,O\\ CN\,.\,OH\\ CN\,.\,OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}COOH;$$

und dieser, sowie der später mitzutheilenden Synthese entsprechend nenne ich dieselbe Cyanuroessigsäure.

Sie ist, wie bereits erwähnt, ein starke Säure und bildet drei Reihen wohlcharakterisirter Salze, da sich in ihr sowohl das Wasserstoffatom des Carboxyls, wie auch die beiden Wasserstoffatome des Cyanursäureradicals durch Metalle, Säure- und Alkoholradicale substituiren lassen.

Ich habe das Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalisalz, sowie den Aether der Säure dargestellt und analysirt.

Cyanuroessigsaures Kupferoxyd.

Frisch gefälltes reines Kupferoxydhydrat wird mit einer heissen Lösung von Cyanuroessigsäure, in welcher dasselbe sich leicht löst, zusammengebracht, bis schliesslich ein geringer Ueberschuss von ersterem vorhanden ist. Von dem ungelösten $Cu(OH)_2$ wird abfiltrirt und die schön blaue Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Das Salz krystallisirt in gut ausgebildeten, durchsichtigen, rhombischen Tafeln von schwachblauer Färbung mit 2 Mol. Krystallwasser und löst sich leicht in heissem, jedoch wenig in kaltem Wasser.

Die Analyse desselben ergab:

1. 0,8018 Grm. Substanz, im Luftbade in einem heissen Luftstrome bis auf 120° erhitzt und bis zu constantem Gewicht darin gelassen, verloren 0,0609 Grm. an Gewicht = 7,59 % H_2O.

In entwässerter Substanz:

2. 0,1352 Grm. Substanz wurden stark geglüht, zuletzt im Wasserstoffstrome, und gaben 0,0196 Grm. Cu = 14,49 %.

3. 0,1077 Grm. Substanz, mit CuO und vorgelegtem met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,1075 Grm. CO_2 = 0,02932 Grm. C = 27,22 %; und 0,0192 Grm. H_2O = 0,00213 Grm. H = 1,97 %.

4. 0,1580 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23,8 Ccm. N bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,0299153 Grm. N = 18,93 %.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$C_{10}H_8N_6O_{10}Cu + 2H_2O$$

wie folgt:

		Berechnet:	Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	27,56	27,22	—	—
H_8	6	1,83	1,97	—	—
N_6	84	19,29	—	18,93	—
O_{10}	160	36,75	—	—	—
Cu	63,4	14,56	—	—	14,49
$2H_2O$	36	7,63	—	—	7,59

Dem Salze dürfte folgendes Symbol zukommen:

$$\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\ CN\,.\,O\\ CN\,.\,OH\\ CN\,.\,OH\end{matrix}\right\}COO\right)_2 Cu + 2H_2O.$$

Cyanuroessigsaures Silberoxyd.

Eine Lösung von Cyanuroessigsäure wurde mit etwas verdünnter Salpetersäure angesäuert und darauf mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Durch Filtriren von den Spuren von Chlorsilber befreit, schied sich das Silbersalz auf Zusatz von Ammoniak in Flocken aus, wurde aber durch starkes Kochen schwach krystallinisch. Das Salz wurde darauf im Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst und aus heisser Lösung durch Salpetersäure wieder ausgefällt. Es bildet so, ausgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, ein weisses, krystallinisches Pulver, welches am Licht sich nur wenig verändert und mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Die Analyse des Salzes ergab, dass dasselbe im Molecül 3 Atome Silber enthält.

1. 0,7309 Grm. Substanz enthielten, im Trockenröhrchen im heissen, trocknen Luftstrome bei 115° bis zu constantem Gewicht gelassen, 0,0261 Grm. H_2O = 3,57 %.

In entwässerter Substanz:

2. 0,1924 Grm. Substanz gaben stark geglüht, zuletzt im Wasserstoffstrome, 0,1223 Ag = 63,56 %.

3. 0,1016 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 6,9 Ccm. N bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,00869 Grm. N = 8,55 %.

4. 0,2206 Grm. Substanz, mit CuO und vorgelegtem met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,0969 Grm. CO_2 = 0,002642 Grm. C = 11,97 %; und 0,0102 Grm. H_2O = 0,00113 Grm. H = 0,51 %.

Die aus diesen Analysen berechneten Procente stimmen ziemlich überein mit den für die Formel:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\ CN\,.\,O\\ CN\,.\,OAg\\ CN\,.\,OAg\end{matrix}\right\}COOAg + H_2O$$

berechneten.

		Berechnet:	Gefunden:		
			1.	2.	2.
C_5	60	11,81	11,97	—	—
H_2	2	0,39	0,51	—	—
N_3	42	8,26	—	8,55	—
O_5	80	15,77	—	—	—
Ag_3	324	63,77	—	—	63,56
	508	100,00	—	—	—
H_2O	18	3,41	—	—	3,57

Cyanuroessigsaurer Baryt.

Neutralisirt man eine siedende, wässrige Lösung von Cyanuroessigsäure vorsichtig mit klarem Barytwasser, so scheiden sich durchsichtige, wasserklare Kryställchen von cyanuroessigsaurem Baryt aus. Dieselben sind in kaltem, wie in siedendem Wasser so gut wie unlöslich und krystallisiren mit 2 Mol. Krystallwasser.

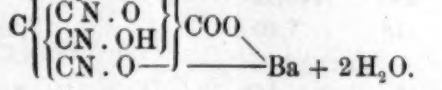
Die Analyse ergab folgende Werthe in krystallwasserhaltiger Substanz:

1. 0,1451 Grm. Substanz, im Platinschiffchen mit vorgelegtem CuO und met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,0730 Grm. CO_2 = 0,01999 Grm. C = 13,77 %; Asche = ($BaCO_3$) = 0,0796 Grm. $\left\{\begin{array}{l}= 0{,}0553\ Ba = 38{,}11\ \%;\\ = 0{,}00484\ C = 3{,}33\ \%,\end{array}\right.$ mithin gesammt C = 17,10 %; und 0,0304 Grm. H_2O = 0,00337 Grm. H = 2,32 %.

2. 0,2347 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 21,8 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,02747345 Grm. N = 11,70 %.

3. 0,3543 Grm. Substanz verloren, zuerst bis 135°, später bis 180° bis zu constantem Gewicht erhitzt, 0,0347 Grm. H_2O = 9,79 %.

Daraus berechnet sich die Formel:



		Berechnet:		Gefunden:		
				1.	2.	3.
Krystallwasserhaltige Substanz	C_5	60	16,76	17,1	—	—
	H_7	7	1,95	2,32	—	—
	N_3	42	11,73	—	11,70	—
	O_7	112	31,29	—	—	—
	Ba	137	38,27	—	—	38,11
		358	100,00	—	—	—
	$2H_2O$	36	10,05	—	—	9,79

Cyanuroessigsaures Kali.

Eine kochende wässrige Lösung von Cyanuroessigsäure wird durch Zusatz von reiner verdünnter Kalilauge neutralisirt und bis zur Krystallisation eingedampft. Die aus heissem Wasser durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Krystalle werden über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben krystallisiren in wasserklaren, rhombischen oder quadratischen

Säulen, welche sich leicht in Wasser lösen und 1 Mol. H_2O enthalten.

1. Eine Kalibestimmung gab folgende Zahlen: 0,2939 Grm. Substanz wurden in heissem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Darauf wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und zuletzt im Platintiegel in einer Ammoniakatmosphäre geglüht. Es resultirten 0,1047 Grm. neutrales schwefelsaures Kali = 0,0469 Grm. K = 15,95 %.

2. 0,1493 Grm. Substanz wurden mehrere Stunden bis zu constantem Gewicht im Trockenofen auf 130° erhitzt, wobei sich ein Gewichtsverlust von 0,0108 Grm. H_2O = 7,23 % ergab.

Das Kalisalz der Cyanuroessigsäure von der Zusammensetzung:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.O \\ CN.OH \\ CN.OH \end{matrix}\right\}COOK + H_2O$$

verlangt 16,04 % K und 7,40 % H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	24,69	—
H_6	6	2,46	—
N_8	42	17,28	—
O_6	96	39,53	—
K	39	16,04	15,95
	243	100,00	—
H_2O	18	7,40	7,23

Aether der Cyanuroessigsäure.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz erhielt ich einen völlig farblosen, in schönen seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher kein Krystallwasser enthält und bei + 208° schmilzt, bei + 195° wieder erstarrt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, wurde diese Verbindung analysirt.

1. 0,0653 Grm. Substanz, mit vorgelegtem CuO und mit met. Cu zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,0933 Grm. CO_2 = 0,02544 Grm. C = 38,95 % und 0,0258 Grm. H_2O = 0,00286 Grm. H = 4,37 %.

2. 0,0628 Grm. Substanz, nach Dumas verbrannt, lieferten 9,9 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,012546 Grm. N = 19,97 %.

Aus diesen gefundenen Werthen lässt sich die Formel eines Aethers ableiten, der im Molekül nur ein Atom Aethyl enthält, anstatt der erwarteten drei; es ist jedoch anzunehmen, dass ursprünglich der gewünschte Aether mit 3 Atomen Aethyl vorhanden gewesen ist, dass er aber durch das häufige Um-

krystallisiren in der Siedetemperatur eine partielle Zersetzung erlitten hat. Dieser Aether ist saurer Natur und liefert ein Silbersalz; er dürfte daher als eine Aethersäure anzusprechen sein. Leider verhinderten die geringen Mengen an Material eine Untersuchung des Silbersalzes. Dem Aether kommt folgende Formel zu:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.O \\ CN.OH \\ CN.OH \end{matrix}\right\} COOC_2H_5.$$

		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_7	84	39,06	38,95	—
H_9	9	4,18	4,37	—
N_3	42	19,53	—	19,97
O_5	80	37,23	—	—
	215	100,00	—	—

Synthese der Cyanuroessigsäure.

In der Voraussetzung, dass durch gegenseitiges Einwirken von monochloressigsaurem Natron auf einfach saures cyanursaures Natron sich das Natronsalz der Cyanuressigsäure bilden würde, und zwar unter Abspaltung von Chlornatrium:

$$\begin{matrix} C\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} COONa \\ CN.ONa \\ CN.ONa \\ CN.OH \end{matrix} = C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CN.O \\ CN.ONa \\ CN.OH \end{matrix}\right\} COONa + NaCl,$$

wurden 4 Grm. Cyanursäure mit 3 Grm. Monochloressigsäure in wässriger Lösung in einem Kölbchen zusammengebracht, dazu 5,1 Grm. Natronhydrat in Stücken zugefügt, und das Ganze erwärmt, bis Alles gelöst ist. Darauf wurde mehrere Stunden lang am Rückflusskühler stark zum Sieden erhitzt, bis keine Monochloressigsäure mehr in der Lösung nachzuweisen war, dann wurde das Silbersalz dargestellt, dasselbe durch Salzsäure zersetzt, und der vom AgCl befreiten Flüssigkeit durch Einengung die sich zuerst ausscheidende Cyanursäure entzogen. Nach fortgesetztem Eindampfen krystallisirte dann die Cyanuroessigsäure beim Erkalten der stark salzsauren Flüssigkeit in den bekannten schönen Prismen aus, während aus den Mutterlaugen bei weiterem Einengen des Volumens sich büschelweise gruppirte, lanzettförmige Nädelchen ausschieden,

ganz ähnlich wie aus den Mutterlaugen der aus Melidoessigsäure und Salzsäure dargestellten Cyanuroessigsäure. Die Natur dieser Nädelchen habe ich wegen Mangel an Material noch nicht näher feststellen können.

Die Analyse der durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten synthetischen Cyanuroessigsäure ergab wie folgt:

1. 0,7034 Grm. Substanz bei 100°—110° im Trockenröhrchen im trocknen Luftstrome bis zu constantem Gewicht gelassen, erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0611 Grm. H_2O = 8,68%.

In entwässerter Substanz:

2. 0,2618 Grm. Substanz gaben, mit vorgelegtem CuO und met. Cu, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,0735 Grm. H_2O = 0,00816 Grm. H = 3,11% und 0,0312 Grm. CO_2 = 0,0851 Grm. C = 32,50%.

3. 0,03415 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 61,003 Ccm. N trocken bei 0° und 1 Mtr. Hg = 0,07665756 Grm. N = 22,44%.

Die gefundenen Werthe stimmen sehr gut mit den für die Formel der Cyanuroessigsäure $C_5H_5N_3O_5 + H_2O$ berechneten überein.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_5	60	32,08	32,50	—
H_5	5	2,67	3,11	—
N_3	42	22,46	—	22,44
O_5	80	42,79	—	—
	187	100,00	—	—
H_2O	18	8,78	—	8,68

Vergleicht man die gefundenen Werthe der synthetischen Cyanuroessigsäure mit denjenigen der Cyanuroessigsäure, so findet man:

Synthetische Cyanuroessigsäure:		Cyanuroessigsäure:	
Kryst. H_2O	= 8,68%;	Kryst. H_2O	= 9,108%;
H	= 3,11 „;	H	= 2,91 „;
C	= 32,50 „;	C	= 32,43 „;
N	= 22,45 „;	N	= 32,73 „.

Man ersieht aus diesen Zahlen, die gut miteinander übereinstimmen, dass beide Körper identisch sind: beide sind Cyanuroessigsäure.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Leipzig ausgeführt, und nehme ich an dieser Stelle Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Drechsel, für das mir stets bekundete Interesse und Wohlwollen, wie für die vielfach ertheilten werthvollen Rathschläge meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Trimethylen;

von

G. Gustavson.

Das Chlor wirkt auf Trimethylen substituirend ein, also ganz anders, als das Brom. Die Reaction hängt von der Beleuchtung ab. Im Dunkeln bemerkt man fast keine Einwirkung; unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes geht sie aber unter Explosion vor sich. Um die Reaction zu mässigen, müssen die Gase in zerstreutem, aber ziemlich starkem Tageslichte auf einander wirken. Vor allem habe ich mich bemüht, das Wesen des Processes aufzuklären. Zu dem Zwecke wurden einige Versuche mit trocknen und gemessenen Gasen ausgeführt. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Menge des Chlorwasserstoffs, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Trimethylen sich bildet, fast genau der Hälfte des in Reaction eingetretenen Chlors entspricht. So z. B. habe ich einmal 2,05 Grm. Chlorwasserstoff, statt des berechneten 2,22 Grm. erhalten. Ein anderes Verfahren hat statt 1,782 Grm. Chlorwasserstoff 1,606 Grm. geliefert. Die Substitution spielt also im Process eine überwiegende Rolle. Da meines Wissens keine solchen Versuche mit Propylen gemacht waren[1]), so habe ich 1 Lit. Propylen mit $^3/_4$ Lit. Chlor und etwas Wasser zusammengebracht. Die Reaction war viel rascher beendet als im gleichen Falle mit Trimethylen. Es hatten sich 0,47 Grm. Chlorwasserstoff gebildet. Diese Menge repräsentirt etwas mehr, als $^1/_3$ der Hälfte des Chlors. Es findet also bei der Einwirkung des Chlors auf Propylen nicht nur Addition, sondern auch Substitution statt.

Der Apparat, in welchem ich die Gase zusammenbrachte, um die Chlorsubstitutionsprodukte des Trimethylens in grösserem Maassstabe zu bekommen, war ein Ballon aus Glas von $7^1/_4$ Lit. Inhalt, versehen mit zwei Tubulis. Um die Möglichkeit zu haben, die Gase ein- und überführen zu können, diente

---

[1]) Isobutylen giebt mit Chlor nur Substitutionsprodukte, vergl. Scheschukow, Journ. der Russ. Ph. Ch. Ges. 1884, S. 478.

der obere weitere Tubulus des Ballons, in welchem ein Stöpsel mit drei durchgehenden Röhren eingeschliffen war. Der untere engere Tubulus war in der Oeffnung eines kleinen Hahntrichters eingeschliffen, welcher letztere bestimmt war, die flüssigen Produkte der Reaction zu sammeln. Nach einigen Vorversuchen, welche gezeigt hatten, dass man zu demselben Resultate gelangt, wenn die Gase in trocknem oder in feuchtem Zustande auf einander einwirken, habe ich weitere Versuche stets in Gegenwart von Wasser ausgeführt. Der Ballon war von Anfang an ganz mit Wasser gefüllt. Darauf wurden in denselben ungefähr 7 Lit. Trimethylen eingeleitet, so dass etwa 500 Grm. Wasser im Ballon und im Hahntrichter verblieben. Wenn man dann bei gleichzeitiger Abkühlung des Ballons etwas Chlor einleitete, so verminderte sich nach der eingetretenen Reaction der Druck innerhalb. Unter derartig obwaltenden Umständen kann begreiflicher Weise der Process weiter betrieben werden, indem man das Chlor und Trimethylen in beliebigen Verhältnissen aus zwei Gasometern in den Ballon treten lässt. Dieses Verfahren bietet die Bequemlichkeit, dass man keine aus dem Ballon austretende Gase bekommt, und alle Produkte der Reaction in demselben verbleiben, indem Chlorwasserstoff vom Wasser absorbirt wird, und die ölartige Flüssigkeit sich im Hahntrichter unter dem Wasser ansammelt.

Es wurden mit Hülfe des beschriebenen Apparates zwei Versuche in grösserem Maassstabe ausgeführt. Beim ersten Versuche waren 48,7 Lit. Chlor und 39,7 Lit. Trimethylen der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt. Er lieferte 130 Grm. Chlorsubstitutionsprodukt des Trimethylens; der bei dieser Reaction gebildete und vom Wasser absorbirte Chlorwasserstoff wog nach directer Bestimmung 70,08 Grm. Ein zweiter Versuch, bei welchem 38 Lit. Trimethylen mit 75,25 Lit. Chlor angewandt worden waren, lieferte 166 Grm. Oel, welche Gewichtsmenge, wie im ersten Falle, nur nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Kochen mit aufsteigendem Kühler bestimmt wurde. Die Menge des gefundenen Chlorwasserstoffs betrug beim zweiten Versuche 97,09 Grm. Aus beiden Portionen Oel konnte ich nur ein Produkt herausfractioniren, welches nach mehrmaliger Fractionirung im Ganzen gegen 150 Grm. betrug und bei 75° siedete. Freilich waren niedriger

(40°—75°), wie auch höher siedende Portionen (75°—155°) verblieben, aber die Menge derselben war stets zu gering, um etwas Einheitliches daraus zu fractioniren.

Das gewonnene, bei 75° (746 Mm. T. in D.) siedende Produkt stellte sich als Dichlortrimethylen heraus. Bei der Analyse desselben wurden folgende Daten gefunden:

1. 0,2647 Grm. gaben 0,311 Grm. CO_2 und 0,088 Grm. H_2O = 32,04% C und 3,69% H.
2. 0,148 Grm. gaben 0,3815 Grm. AgCl = 63,73% Cl.
3. 0,248 Grm. gaben 0,637 Grm. AgCl = 63,54% Cl.

	Berechnet für $C_3H_4Cl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	32,43	32,04	—	—
H	3,60	3,69	—	—
Cl	63,97	—	63,73	63,54

Das Resultat der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer war 3,6 statt 3,8. (Substanz = 0,0674 Grm., Luft = 15,8 Ccm. bei 755 Mm. und 18,5°). Das spec. Gew. d_5^{15} = 1,206.

Das Dichlortrimethylen ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche im Wasser fast ganz unlöslich ist. Seinem chemischen Charakter nach zeichnet es sich vor allem durch grosse Beständigkeit aus. Um übereinstimmende Resultate bei der Bestimmung des Chlors in demselben zu erzielen, ist es nothwendig, die stärkste Salpetersäure zu nehmen und die Röhren, mindestens 10 Stunden lang auf 180° zu erhitzen. Das Gesagte gilt auch für die Portionen, welche höher und niedriger sieden, als $C_3H_4Cl_2$. Beim Erhitzen von 3 Grm. des $C_3H_4Cl_2$ mit 14,5 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 180°—190° waren während 20 Stunden nur 0,095 Grm. Chlorwasserstoff gebildet worden. Man kann $C_3H_4Cl_2$ nicht nur über Natrium destilliren, sondern auch mit demselben in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 140° erhitzen, ohne dass irgend eine Einwirkung des Natriums sich zeigt. Bei 160° bis 165° tritt eine eigenthümliche Reaction ein. Alles verwandelt sich in eine dunkelgraue, leicht zerreibliche Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Chlornatrium abgiebt, und sich in eine gelbliche, amorphe Substanz verwandelt. Diese Reaction soll später näher untersucht werden. Beim Oeffnen der Röhren, in welchen die Reaction des Natriums auf $C_3H_4Cl_2$ vollendet ist, bemerkt man keinen Druck. Wenn man $C_3H_4Cl_2$ mit

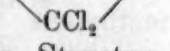
Alkohol und Zinkstaub mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, so bemerkt man sehr langsame Gasausscheidung. Das Gas besteht aber der Hauptmasse nach aus Wasserstoff; nur sehr wenig Trimethylen findet sich beigemengt. Die Versuche der Einwirkung des Broms auf $C_3H_4Cl_2$ haben ein positives Resultat geliefert. Wenn man $C_3H_4Cl_2$ und Brom in molekularen Gewichtsverhältnissen in Röhren mit etwas Wasser einschmilzt und die Röhren der Wirkung des directen Sonnenlichtes während 4—5 Sommertagen aussetzt, so entfärbt sich das Gemisch. Hier vollzieht sich sehr langsam ein Additionsprocess. Nach Vollendung des Processes findet man nur sehr wenig Bromwasserstoff im Wasser gelöst. So z. B. bei der Verbindung von 1,62 Grm. $C_3H_4Cl_2$ mit 2,3 Grm. Brom habe ich nur 0,081 Grm. Bromwasserstoff gefunden. Bei der Verbindung von 15 Grm. $C_3H_4Cl_2$ mit 22 Grm. Brom hatten sich 0,8586 Grm. Bromwasserstoff gebildet. Es ist aber auch möglich ohne Sonnenlicht, vermittelst Erwärmens die erwähnte Addition zu bewerkstelligen; sie vollzog sich in zugeschmolzenen Röhren innerhalb 3—4 Stunden bei einer Temperatur von 140°—150°. Im letzteren Falle aber verläuft der Process weniger glatt, weil sich sehr ansehnliche Quantitäten von Bromwasserstoff bilden, so dass nur ungefähr $^2/_3$ des genommenen Broms direct addirt werden. Wenn man aber weder Sonnenlicht noch Temperaturerhöhung anwendet, so erfolgt der Additionsprocess erst in einem Zeitraum von mehreren Wochen. Aus dem oben Gesagten ist ersichtlich, dass Dichlortrimethylen sich mit dem Brom weit schwieriger verbindet, als Trimethylen. Man könnte daraus schliessen, dass bei den höheren Chlorsubstitutionsprodukten des Trimethylens die Eigenschaft, mit Brom sich zu verbinden, noch mehr abnimmt. Die vorläufigen Versuche mit hochsiedenden Produkten, hervorgegangen aus der Einwirkung des Chlors auf das Trimethylen, scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen.

Die Verbindung $C_3H_4Cl_2Br_2$ ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche fast ohne Zersetzung bei 203°—207° (T. in D., 770 Mm.) siedet. Die Analyse lieferte folgende Daten:

1. 0,172 Grm. gaben 0,4195 Grm. (AgCl + AgBr).
2. 0,3958 Grm. gaben 0,9644 Grm. (AgCl + AgBr). Davon verloren beim Erhitzen im Chlorstrome 0,956 Grm. 0,1288 Grm.

	Theorie:	Versuch:
Cl	26,19	25,98 %
Br	59,04	59,02 „

Zur Frage über die Constitution des Dichlortrimethylens mögen hier zur Zeit folgende Betrachtungen Platz finden. Vor allem muss man zugestehen, dass keine von den bekannten Verbindungen $C_3H_4Cl_2$ mit Dichlortrimethylen identisch zu sein scheint. Freilich siedet eine von diesen, nämlich Allylendichlorid, $CH_3.CCl:CHCl$, bei 75°, aber seine Verbindung mit Brom siedet nach Friedel und Silva[1]) bei 190°, und nach Pinner[2]) bei 188°, also verschieden von der Verbindung $C_3H_4Cl_2Br_2$, welche ich aus Dichlortrimethylen erhalten habe. Bedenklich könnte noch der Umstand erscheinen, dass Allylendichlorid nach Friedel und Silva mit Brom sich weniger energisch verbindet (»l'action du brom est plus tranquille«), als seine Isomeren. Aber aus den Abhandlungen über diesen Gegenstand ist ersichtlich, dass die Reaction keine besonderen Massregeln erfordert. Pinner[3]) sagt sogar, dass „durch allmähliches Hinzufügen von einem Molekül Brom zu einem Molekül $C_3H_4Cl_2$[4]) in leichtester Weise" ein farbloses, schweres, bei 188° siedendes Oel zu erhalten ist. Die anderen Verbindungen von der Formel $C_3H_4Cl_2$ sind schon dadurch vom Dichlortrimethylen verschieden, dass keine von ihnen den Siedepunkt: 75° hat.

Das Dichlortrimethylen kann aber in drei Isomeren auftreten. Eine von ihnen wird durch folgende Formel  ausgedrückt. Die beiden anderen haben dieselbe Structurformel, aber sind räumlich isomer:

und

[1]) Bull. soc. chim. **17**, 386.

[2]) Ann. Chem. **179**, 44.

[3]) A. a. O.

[4]) In der Abhandlung von Pinner steht $C_3H_2Cl_2$, man muss aber lesen $C_3H_4Cl_2$.

Nun fragt es sich, welche der Isomeren ich in Händen gehabt habe. Obgleich diese Frage zur Zeit nicht endgültig entschieden werden kann, so spricht alles dafür, dass meine Verbindung die Constitutionsformel $\begin{matrix} CH_2 \text{——} CH_2 \\ \diagdown CCl_2 \diagup \end{matrix}$ haben wird. Diese Verbindung siedet voraussichtlich niedriger, als andere Isomere und im Einklang damit steht die Thatsache, dass die Portionen, welche von 75°—125° sieden, denselben Chlorgehalt zeigen, wie $C_3H_4Cl_2$. Ferner zeigt es sich, dass Dichlortrimethylenbromid, $C_3H_4Cl_2Br_2$, welches ich dargestellt habe, wahrscheinlich eine ähnliche Structur der Kohlenwasserstoffradicale hat, wie α-Epidichlorhydrinbromid, $CH_2Cl.CClBr.CH_2Br$, weil diese Verbindungen bei gleichen Temperaturen (203°—207° und 205°) sieden. In Wirklichkeit sieden die isomeren Chlorbromverbindungen der Propan- und Aethanreihen bei sehr naheliegenden Temperaturen, wenn in ihnen die Structur von Kohlenwasserstoffradicalen dieselbe ist. So siedet z. B. $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$ nach Darmstädter[1]) bei 195°—200°, die Verbindung $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$ aber nach Berthelot und Luca[2]) bei 200°. Zwei Dichlordibromäthane, $CHBr_2.CHCl_2$ und $CHBrCl.CHBrCl$ sieden nach Sabanéeff[3]): das erste bei 195°—200°, das zweite bei 190°—195°. Diese Analogien in Betracht ziehend, wird die wahrscheinlichste Formel für Dichlortrimethylenbromid $CH_2Br.CCl_2.CH_2Br$ sein. Diese Formel aber setzt voraus, dass: 1. die Structur des Dichlortrimethylens $\begin{matrix} CH_2 \text{——} CH_2 \\ \diagdown CCl_2 \diagup \end{matrix}$ ist, 2. das Brom sich zu Dichlortrimethylen zwischen zwei Methylene anlagert, also in ähnlicher Weise zum Trimethylen selbst.

Weitere Daten über Chlorsubstitutionsprodukte des Trimethylens, welche ich bald mitzutheilen hoffe, werden erweisen, ob diese Ansichten richtig sind.

---

[1]) Ann. Chem. **152**, 320.

[2]) Ber. **1857**, S. 476.

[3]) Ann. Chem. **216**, 257.

Moskau, im Juli 1890.

Ueber die Ursachen der Reactionen in Gegenwart von Chlor- und Bromaluminium;

von

G. Gustavson.

Beinahe 13 Jahre sind verflossen, seitdem Friedel und Crafts die bemerkenswerthe Entdeckung machten, dass man bei Gegenwart von Chloraluminium leicht die Substitution des Benzolwasserstoffs durch Fettradicale aus ihren Chlorverbindungen erzielen kann. Schon damals hatten sie eine Ansicht über die Ursachen der Reactionen dieser Art ausgesprochen, wonach aus Benzol und Chloraluminium eine metallorganische Verbindung entstehe. Auf diese Verbindung wirken alsdann organische und anorganische Haloidverbindungen ein, wie auch Anhydride, Sauerstoff und sonstige andere Körper, die nach Untersuchungen von Friedel und Crafts die Fähigkeit besitzen, mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium zu reagiren. Doch haben damals die Genannten keine Thatsachen bezüglich der Existenz einer Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ geliefert, und jetzt in ihren letzten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand sagen sie, dass mehrere Versuche zur Isolirung dieser vermeintlichen Substanz erfolglos geblieben sind.

Die Ursache dieses Misslingens in den Händen von so ausgezeichneten Forschern wie Friedel und Crafts kann zweierlei Art sein: erstens dass die Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ sich nicht bildet, zweitens, dass sie sich bildet, aber in den Gemischen nur in sehr kleinen Quantitäten sich vorfindet, weil sie der Hauptmasse nach von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Man kann sich vorstellen, dass hier zwei entgegengesetzte Reactionen in Kraft treten. Durch eine Reaction ist Chlorwasserstoff erzeugt ($C_6H_6 + Al_2Cl_6 = HCl + C_6H_5Al_2Cl_5$) und durch die andere das gebildete $C_6H_5Al_2Cl_5$ vermittelst Chlorwasserstoff zersetzt ($C_6H_5Al_2Cl_5 + HCl = C_6H_6 + Al_2Cl_6$), so dass nur sehr kleine Mengen von der Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ übrig bleiben. Die Menge ist zu gering, um die Verbindung isoliren

[1]) Ann. Chim. [6] **14**, 433.

zu können, aber gross genug, um die charakteristischen Reactionen hervorzurufen. Diese letzte Meinung ist die von Friedel und Crafts. Wenn man geneigt ist, dieselbe zu adoptiren, so wirft sich die Frage auf, ob sie überhaupt einer Experimentalprüfung unterworfen werden könne, durch welche sich Resultate erzielen liessen, um über die Nichtgültigkeit oder Gültigkeit der Hypothese entscheiden zu können.

Friedel und Crafts antworten selbst auf diese Frage. Sie sagen: »Pour arriver à l'isoler ($C_6H_5Al_2Cl_5$), il faudrait l'engager dans une combinaison sur laquelle l'acide chlorhydrique ne pût plus réagir« . . . .[1]) Wirklich ist dies der Prüfstein dieser ganzen Hypothese. Man sollte nach solchen Verbindungen von $C_6H_5Al_2Cl_5$ suchen, welche von Chlorwasserstoff nicht zerlegt werden. Es giebt aber eine ganze Reihe solcher Verbindungen, deren Existenz Friedel und Crafts ihrer Hypothese nach annehmen und welche meist sich leicht bilden sollen. Ich meine die Verbindungen von $C_6H_5Al_2Cl_5$ mit Anhydriden, wie

$C_6H_5SO_2Al_2Cl_5$, $C_6H_5CO_2Al_2Cl_5$, $C_6H_5(C_2H_3O)_2OAl_2Cl_5$

u. m. a. Alle diese Verbindungen entstehen unter Bildung von Chlorwasserstoff und dieser entweicht aus den Gemischen, ist also nicht verbraucht zum Zerlegen der neu entstehenden Verbindungen, welche in den Gemischen sich demnach anhäufen müssen. Wir wollen z. B. die Reaction zwischen C_6H_6, Al_2Cl_6 und SO_2 näher betrachten, welche sich sehr leicht vollzieht und von Friedel und Crafts im grossen Maassstabe ausgeführt wurde. Wenn man SO_2 in ein schwach erwärmtes Gemisch von C_6H_6 und Al_2Cl_6 leitet, so beginnt das Entweichen von Chlorwasserstoff, welches so lange dauert, als C_6H_6 und Al_2Cl_6 noch vorhanden sind. Nach der Hypothese von Friedel und Crafts bildet sich hier die Verbindung $C_6H_5SO_2Al_2Cl_5$ und die entweichende Salzsäure bietet gleichsam eine Garantie dafür, dass die entsprechende Quantität der Verbindung $C_6H_5SO_2Al_2Cl_5$ im Gemisch intact verbleibt. Nach der Quantität der entweichenden Salzsäure soll man schliessen können, wie viel von der Verbindung $C_6H_5SO_2Al_2Cl_5$ im Gemisch vorhanden. Friedel und Crafts haben diese Reaction in grossem

[1]) A. a. O. S. 460.

Maassstabe ausgeführt und auch viele andere dieser Art untersucht. Sie sollten also diese für ihre Hypothese so wichtigen Verbindungen mehrmals und in genügenden Quantitäten erhalten haben. Aber vergeblich suchen wir in ihren Abhandlungen nach einem Versuche, diese Verbindungen zu isoliren. Das ist auffallend und kann natürlich nicht zu Gunsten ihrer Hypothese sprechen.[1])

Die Hypothese von Friedel und Crafts bleibt also bis jetzt nicht nur ohne jede factische Unterlage, sondern schliesst in sich Widersprüche, weil die Existenz der Verbindungen, welche nach dieser Hypothese sich bilden sollen und in grossen Quantitäten sich anhäufen können, nicht bewiesen ist.

Etwas früher als Friedel und Crafts das Chloraluminium in die Wissenschaft eingeführt hatten, habe ich gezeigt, dass Bromaluminium ein ausgezeichnetes Mittel darbietet, um leicht und bei niedriger Temperatur Brom an Stelle von Benzolwasserstoff in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen. Nach einer Reihe von Arbeiten war ich zur Ueberzeugung gekommen, dass die Ursachen der von Friedel und Crafts und von mir entdeckten Reactionen durch die Anwesenheit der Verbindungen des Chlor- und Bromaluminiums mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen bedingt ist.[2]) Die Bildung dieser Verbindungen (z. B. $AlCl_3 3C_6H_6$, $AlCl_3 3C_7H_8$ u. s. w.) ist die erste und unumgängliche Phase der untersuchten Reactionen, und dieser Umstand erklärt den weiteren Verlauf dieser letzteren. Die genannten Verbindungen sind sehr reactionsfähig und gehen unmittelbar Umsetzungen ein mit Chloriden und Bromiden der Fettalkoholradicale, mit Brom u. s. w. In der Bildung dieser Verbindungen liegt die Ursache der eigenthümlichen Reactionen, welche von Friedel und Crafts entdeckt worden sind.

[1]) Das Räthsel löst sich aber sehr einfach. Die genannten Verbindungen bilden sich nicht, und die Reactionen zwischen C_6H_6, Al_2Cl_6 und Anhydriden verlaufen in ganz anderer Weise. Vor 11 Jahren hat Adrianowsky (Journ. d. russ. Chem. Ges. 1879, S. 116 u. Ber. 1879, S. 688 u. 385) unter meiner Leitung die Reaction zwischen C_6H_6, Al_2Cl_6 und SO_2 studirt. Es erwies sich, dass vor allem SO_2 auf Al_2Cl_6 einwirkt, die Verbindung $AlCl_2SO_2Cl$ bildend. Diese letztere wirkt auf Benzol unter Chlorwasserstoff-Entweichung. Wenn man statt Benzol die Verbindung desselben mit Chloraluminium nimmt, so verläuft die Reaction viel leichter.

[2]) Vergl. Bull. de la société Imp. d. Nat. de Moscou 1886, Nr. 2.

Das ist meine Theorie, und wenn man fragt, warum die Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe sich verändern, nachdem dieselben mit Chlor- und Bromaluminium sich verbunden, so antworte ich: das geschieht gemäss des ersten und fundamentalen Gesetzes der Chemie, nach welchem die Eigenschaften einer chemischen Verbindung von denen ihrer Componenten verschieden sind. Somit stellt sich klar heraus, dass, nach meiner Theorie, nicht das Benzol, Toluol u. s. w. leicht der Substitution an und für sich unterliegen und nicht sie die eigenthümlichen von Friedel und Crafts entdeckten Reactionen eingehen, sondern eben die durch Vereinigung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Chlor- und Bromaluminium entstandenen Körper.

In einer Abhandlung, welche vor einiger Zeit in den Annales de Chimie et de Physique erschienen ist[1]), suchen Friedel und Crafts meine Theorie zu bekämpfen. Sie sagen: »Mais ce que nous pouvons admettre, c'est que cette combinaison moléculaire fournisse une explication suffisante du rôle joué par le chlorure d'aluminium dans les réactions que nous avons découvertes. On ne voit en aucune façon comment la production, faite avec degagement de chaleur de ce composé double pourrait faciliter la réaction sur l'hydrocarbure qui y est contenu, d'un chlorure comme le chlorure de méthyle. On voit encore moins comment il pourrait favoriser la fixation de l'oxygène, du soufre et des radicaux acides.« Ich erwidere darauf, dass es ebenso wenig erklärt ist, warum in der Verbindung, welche unter Entwicklung von Wärme aus Stickstoff und Wasserstoff entsteht (NH_3), der Wasserstoff die Eigenschaft gewinnt, leichter mit Methylchlorid u. s. w. in Reaction zu treten, als im freien Zustande. Im Benzol aber, welches unter Absorption der Wärme entsteht, gewinnt der Wasserstoff die Eigenschaft, nicht mit Methylchlorid u. s. w. in Reaction zu treten. Man kann leicht viele solche Beispiele anführen, aber ich halte das für überflüssig. In vielen Fällen können wir nicht entscheiden, warum die Componenten bei der Vereinigung zu einem Körper ihre Eigenschaften nach einer und nicht nach der anderen Richtung wechseln. Wir wissen nur,

[1]) Ann. Chim. [6] 14, 433.

dass die Eigenschaften der Verbindung andere sein müssen, als die Eigenschaften der Componenten im freien Zustande, und das gilt für alle chemischen Verbindungen: molekulare und nicht molekulare, welche Theilung, wie das schon längst bekannt ist, eine ganz willkürliche ist, und in neuerer Zeit mehr und mehr aus der Wissenschaft schwindet. Ich kann also nicht verstehen, warum Friedel und Crafts sich entsagen, in meinen Verbindungen die nächste Ursache der von ihnen entdeckten Reactionen zu sehen.

Andere Entgegnungen von Friedel und Crafts sind specieller Natur und für meine Theorie nicht wesentlich. So glauben sie, dass meine Verbindungen etwas anders zusammengesetzt seien, nämlich dass sie in Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vielleicht Al_2Cl_5HO und nicht Al_2Cl_6 enthalten. Friedel und Crafts haben die Verbindung des Chloraluminiums mit Toluol analysirt und zu wenig Kohlenstoff und Chlor gefunden. Sie haben nämlich 55,2% Kohlenstoff statt 61,53% und 24,6% Chlor statt 26,02% gefunden. Sie erklären den Verlust, indem sie in der Verbindung Al_2Cl_5HO statt Al_2Cl_6 annehmen. Aber nur eine Analyse war mit der nach meiner Methode dargestellten Verbindung ausgeführt. Andere Analysen waren ausgeführt mit der Substanz, zu welcher entweder etwas Wasser zugefügt war, oder solcher, welche in Gegenwart von Feuchtigkeit bis auf 100° erhitzt worden war. Unter diesen Umständen aber verändern sich die genannten Verbindungen, wie aus meinen Abhandlungen leicht zu ersehen ist. In meinen früheren Arbeiten[1]) über die Verbindungen $AlBr_3 3C_6H_6$, $AlBr_3 3C_7H_8$ u. s. w. habe ich die Zusammensetzung derselben in der Art bestimmt, dass ich die abgewogene Menge Substanz mit Brom versetzte, und das sehr leicht gebildete C_6Br_6, $C_6Br_5CH_3$ u. s. w. nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen gewichtsanalytisch bestimmte. Ausserdem wurde die Reinheit des erhaltenen C_6Br_6, $C_6Br_5CH_3$ u. s. w. durch Bestimmung von Brom controlirt. Natürlich wurden auch in den Verbindungen $AlBr_3 3C_6H_6$ u. s. w. mehrmals Bestimmungen von Aluminium und Brom, resp. Chlor ausgeführt. Ich habe

[1]) Ber. 1878, S. 1841 u. 2151. Auch Journ. d. Russ. Ph. Chem. Ges. 1878, u. Bull. de la soc. Imp. d. Nat. de Moscou 1886, Nr. 2.

den oben erwähnten Weg deshalb vorgezogen, weil die Elementaranalyse mit solchen Körpern viele Schwierigkeiten darbietet. Ich habe auch zur Feststellung der Zusammensetzung der genannten Körper meine Aufmerksamkeit besonders auf die Verbindungen von Bromaluminium gerichtet, weil diese Verbindungen viel leichter in reinem Zustande zu erhalten sind, als die entsprechenden Körper, welche Chloraluminium enthalten. In letzter Zeit habe ich aber einige Elementaranalysen von der Verbindung $AlCl_3 3 C_7H_8$ ausgeführt. Ich führte die Verbrennungen im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd und Silber aus, indem ich die in einem kleinen Proberöhrchen abgewogene Substanz im Platinschiffchen in die Verbrennungsröhre einführte. Die Schwierigkeiten liegen nicht nur in der Eigenschaft der Verbindungen, sich sehr leicht durch die Feuchtigkeit der Luft zu zersetzen, was natürlich die Manipulationen mit ihnen erschwert, als besonders in unregelmässigem Gang ihrer Zersetzung bei der Verbrennung. Man muss die Verbrennung sehr langsam vor sich gehen lassen und das Platinschiffchen sehr allmählich erhitzen, sonst bekommt man Wasser mit starkem Geruch in der Chlorcalciumröhre. Bei der Analyse von $AlCl_3 3 C_7H_8$ wurden folgende Daten gefunden:

1. a) 0,3305 Grm. gaben 0,746 Grm. CO_2 und 0,1885 Grm. H_2O, d. h. 61,55% C und 6,33% H.
   b) Im Platinschiffchen wurden 0,039 Grm. Al_2O_3 gefunden, d. h. 6,24% Al.
2. a) 0,100 Grm. Substanz anderer Bereitung gaben 0,2223 Grm. CO_2 und 0,056 Grm. H_2O, d. h. 60,62% C und 6,22% H.
   b) 0,452 Grm. derselben Substanz gaben 0,4575 Grm. AgCl, d. h. 25,06% Cl.
3. a) 0,1715 Grm. Substanz anderer Bereitung gaben 0,3845 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. H_2O, d. h. 61,14% C und 6,32% H.
   b) 0,243 Grm. derselben Substanz gaben 0,25 Grm. AgCl, d. h. 25,49% Cl.

	Theorie für $AlCl_3 3 C_7H_8$:	1.	2.	3.
C	61,53	61,55	60,62	61,14
H	5,86	6,33	6,22	6,32
Cl	26,02	—	25,06	25,49
Al	6,59	6,24	—	—

Schliesslich muss ich bemerken, dass ich keineswegs beabsichtige, vermittelst besprochener Verbindungen solche

Reactionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Chloraluminium zu erklären, welche nur bei hohen Temperaturen vor sich gehen, weil meine Verbindungen unbeständig sind und sich beim Erhitzen zersetzen. Friedel und Crafts glauben aber, dass diese Reactionen gleichfalls mit Hülfe ihrer Theorie zu erklären sind. Sie befanden sich natürlich in dieser Hinsicht in günstigerer Lage, weil die Verbindungen $Al_2Cl_5C_6H_5$ u. s. w. unbekannt sind, folglich auch deren Eigenschaften. Diese Reactionen aber, wie die Zersetzung des Naphtalins (Friedel und Crafts) des Toluols und Aethylbenzols (Anschütz und Immendorf) u. s. w. sind von ganz anderer Natur und zeigen viel Analogie mit der Zersetzung der aromatischen Kohlenwasserstoffe vermittelst Schwefelsäure, welche Reactionen von O. Jacobsen studirt worden sind. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass der Gang der Reactionen in diesem Falle durch die Bildung der Verbindungen von Chloraluminium mit Kohlenwasserstoffresten von bestimmter Zusammensetzung und grosser Beständigkeit bedingt wird, ebenso wie ich in entsprechendem Falle für die Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe nachgewiesen habe ($AlCl_3C_4H_8$, $AlBr_3C_4H_8$, $AlCl_3C_4H_x$, $AlBr_3C_4H_x$).[1]) Die allgemeinste und prägnanteste Eigenschaft von Chlor- und Bromaluminium bleibt immer die Fähigkeit, direct mit sehr vielen und verschiedenen Körpern organischer wie unorganischer Natur sich zu vereinigen; meine Theorie ist nur auf diese Eigenschaft begründet.

Moskau, im August 1890.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 161, und Beilstein's Handbuch 1886, 145.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

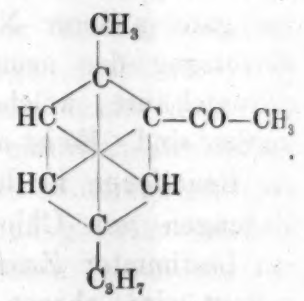
LXXI. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat;

von

Ad. Claus.

(Fortsetzung.[1])

VI. p-Cymyl-Methylketon[2]):
(Aceto-p-Cymon.)



Das Keton ist ein fast farbloses Oel, welches bei 249°—250° (uncorr.) siedet; wenn einmal rein, dunkelt es beim Aufbewahren im verstopften Gefäss kaum noch; es wird auch bei —10° noch nicht fest.

Das Oxim: $\overset{1.}{C}H_3 . \overset{4.}{C_3}H_7 . C_6H_3 . \overset{2.}{C}NOH—CH_3$, scheidet sich bei der Darstellung nach der gewöhnlichen Methode stets als Oel ab, und dieses erstarrt auch nach längerer Zeit nicht, weder beim Aufbewahren für sich, noch im luftleeren Raum, noch in Kältemischung. Doch habe ich auch über dieses Oxim die Versuche wieder aufnehmen lassen.

Das Phenylhydrazid bildet glänzende, farblose Krystalle, welche bei 134° (uncorr.) schmelzen.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilösung wird das Keton leicht zu dem secundären Alkohol reducirt, dem:

p-Cymyl-Methylcarbinol: $\overset{1.}{C}H_3 . \overset{4.}{C_3}H_7 . C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ \overset{2.}{C}HOH \end{cases}$.

---

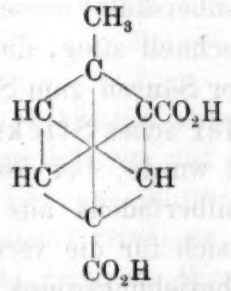
[1]) Vergl. Bd. **41**, 483.

[2]) G. Cropp: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1886. Vergl. Ber. **19**, 232.

Dasselbe ist ein über 300° siedendes, nicht krystallisirendes Oel, welches durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure wieder in das bei 249° siedende Keton übergeführt wird.

Was die Constitution des Cymylmethylketons anbetrifft, so haben wir dieselbe durch Oxydation bestimmt; und zwar musste dazu — da die dem Keton entsprechende Cymylcarbonsäure vor unseren Untersuchungen auf anderem Wege nicht dargestellt war und wohl überhaupt noch nicht sicher bekannt ist — die zweibasische Säure benutzt werden, welche bei weitergehender Oxydation sowohl mit Salpetersäure, wie mit übermangansaurem Kali in reichlicher Ausbeute leicht erhalten wird. Es ist diese Säure die

(4) Methyl-Isophtalsäure:



Da diese Säure, welche zur Methylgruppe das eine Carboxyl ortho-, das zweite para-ständig enthält, aus dem Keton durch Oxydation einerseits des Propylrestes und andererseits des Acetylrestes sich ableitet, der erstere, der Propylrest, aber zweifellos die paraständige Carboxylgruppe geliefert hat, so muss der Acetylrest das zum Methyl orthoständige Carboxyl ergeben haben — und damit ist die Orthobeziehung der Ketonbindung zu der Methylgruppe des Cymols definitiv festgestellt.

Dieselbe[1]) Methylisophtalsäure ist von mir und Wollner aus dem p-Xylyl-Methylketon und früher von Jacobson[2]) aus Isoxylylsäure dargestellt worden. Während wir nun die auf beide Weisen erhaltene Säure mit der β-Xylidinsäure Jacobson's durchaus übereinstimmend fanden, zeigte sich nur eine wesentliche Verschiedenheit in dem Schmelzbefunde: Unsere reinen Präparate schmolzen noch

[1]) Ber. 18, 1858. [2]) Das. 14, 2112.

nicht bei 330°, während Jacobson für seine Säure den Schmelzpunkt zu 320°—330° angiebt. Um diese auffallende Differenz aufzuklären, habe ich vor einiger Zeit Hrn. Ebertz[1]) veranlasst, bei Gelegenheit einer Untersuchung „über die Oxydation alkylirter Benzoësäuren“ auch diese Frage näher zu verfolgen; und derselbe hat dann festgestellt, dass die ganze Verschiedenheit in den Angaben sich auf die Thermometer zurückführt! Es ist ja hier mit 320° die Temperatur erreicht, von welcher an die gewöhnlichen Quecksilberthermometer im Stich lassen. Als wir mit den nochmals in grösseren Mengen dargestellten und sicher ganz reinen Säuren die Schmelzpunkte bestimmten, fanden wir unter Benutzung eines gewöhnlichen, bis 360° graduirten Thermometers, dass die Quecksilbersäule desselben, die allerdings etwa von 320° an rapid schnell stieg, die Temperatur 360° markirte, ohne dass eine der Säuren zum Schmelzen gekommen war. Als nun ein Geissler'sches Stickstofffthermometer (graduirt: 0—400°) benutzt wurde, bei dessen Verwendung ein grosses Stück des Quecksilberfadens aus dem erhitzten Gefäss herausragte, da stellte sich für die verschiedenen Säuren der Schmelzpunkt zu 325°, beziehungsweise 323°. Und als endlich aus einer der bekannten (Geissler, Bonn) Collectionen von 6 kurzen Thermometern, die zusammen eine fortlaufende Scala 0°– 360° bilden, das Thermometer mit der Scala 295°—350° benutzt wurde, da ergab sich, da die ganze Quecksilbersäule die Temperatur des erhitzten Bades hatte, der corrigirte Schmelzpunkt zu 332°.

Zur sicheren Identificirung der aus p-Cymyl-Methylketon und der aus p-Xylyl-Methylketon erhaltenen Methylisophtalsäure hat A. Ebertz dann aus beiden noch folgende Derivate derselben dargestellt.

Das Kaliumsalz: $CH_3.C_6H_3.(CO_2K)_2 + 2H_2O$, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	12,3	12,13 %.

[1]) Adolph Ebertz: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

Das Baryumsalz: $CH_3.C_6H_3.(CO_2)_2.Ba + 2H_2O$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

	Ber. f. $C_9H_6O_4.Ba+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,21	10,21 %
Ba	39,1	39,34 „

Das Silbersalz: $CH_3.C_6H_3.(CO_2)_2.Ag_2 + H_2O$. fällt durch doppelte Umsetzung als weisser, flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser kaum löslich ist und aus heissem Wasser in warzenförmig gruppirten Krystallbündeln sich ausscheidet.

	Ber. f. $C_9H_6O_4Ag_2+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,36	3,84 %
Ag	52,48	52,62 „.

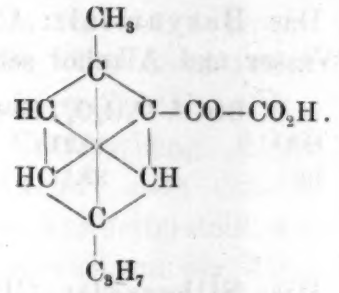
Das Chlorid der Methylisophtalsäure hinterbleibt als gelbbraunes Oel aus der ätherischen Lösung und konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das aus seiner ätherischen Lösung durch Einleiten von Ammoniak erhaltene Amid: $CH_3.C_6H_3.(CONH_2)_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in meist zu Bündeln vereinigten Prismen. Es ist in kaltem Wasser, in Aether und in kaltem Alkohol wenig löslich.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	60,6	59,9 %
H	5,6	6,13 „
N	15,7	16,5 „.

Durch weiter geführte Oxydation mit der zur Ueberführung der Methylgruppe in Carboxyl nöthigen Menge Kaliumpermanganat geht die Methylisophtalsäure glatt in:

Trimellithsäure: $C_6H_3.(\overset{1.}{C}O_2H)(\overset{2.}{C}O_2H)(\overset{4.}{C}O_2H)$ über, die aus dem entstandenen Kalisalz nach Ansäuern der wässrigen Lösung mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Sie bildet undeutliche, nierenförmige Krystallkrusten, die in Wasser leicht löslich sind und bei 210° (uncorr.) schmelzen.

p-Cymyl-Glyoxylsäure: ((2) Methyl (5) propylbenzoyl-ameisensäure):



Man erhält diese Säure in guter Ausbeute bis zu 80% des Ketons, wenn man in der gewöhnlichen Weise mit genügend verdünntem Permanganat in der Kälte oxydirt. Uebrigens soll man die α-Ketoncarbonsäure nach einer Beobachtung von Cropp in geringer Menge neben viel Methylisophtalsäure auch bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhalten, wenn man Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 anwendet und recht gelinde, eben kaum zum Sieden erhitzt. Eine ähnliche Beobachtung hat einmal, nebenbei bemerkt, auch Gärtner bei dem m-Xylyl-Methylketon gemacht, und es soll nun geprüft werden, in wie weit überhaupt durch Salpetersäure die Darstellung der α-Ketoncarbonsäuren aus den verschiedenen Ketonen möglich ist.

Die Säure ist im reinen Zustand ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, welches bis jetzt nicht in bleibendem krystallinischen Zustande erhalten werden konnte. Beim Erhitzen wird es dünnflüssiger und fängt gegen 200° langsam, lebhafter bei 220° an, sich zu zersetzen, unter Entwicklung von Kohlensäure und von einem charakteristischen, entfernt an Bittermandelöl erinnernden Geruch. — In kaltem Wasser ist sie kaum und auch in heissem Wasser nur wenig löslich; löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. — Zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung wurde das Silbersalz angewendet, welches aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze als weisser, flockiger Niederschlag durch Fällen mit Silbernitrat erhalten wird.

	Ber. f. $C_{10}H_{13}.CO.CO_2Ag$:	Gefunden:
C	46,0	45,84 %
H	4,15	4,79 „
Ag	34,5	34,83 „.

Das Calciumsalz: $(C_{10}H_{13}.C_2O_3)_2.Ca + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten der

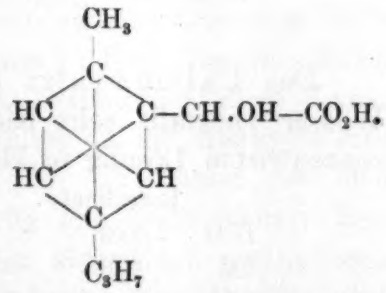
wässrigen Lösung unter dem Exsiccator, als eine weisse undeutlich krystallinische Masse.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,41	7,34 %
Ca	8,89	9,3 „ .

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_{13}.C_2O_3)_2.Ba + H_2O$, bildet gleichfalls eine undeutlich (blättrig) krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,18	3,37 %
Ba	25,05	25,68 „ .

p-Cymyl-Glycolsäure:
(2) Methyl (5)-propyl-Mandelsäure:



Diese Säure entsteht aus der Cymylglyoxylsäure durch Reduction mit Natriumamalgam, und zwar am besten, wenn man die alkoholische Lösung unter gelindem Erwärmen in dem Grade, als das Amalgam eingetragen wird, mit kleinen Mengen Wasser, resp. Salzsäure versetzt. — Die gereinigte Säure löst sich in kochendem Wasser reichlich auf und scheidet sich beim Erkalten einer solchen Lösung in Tröpfchen aus, die zum Theil eine Emulsion bilden, allmählich aber in Krystalle übergehen und dann farblose, übereinander gelagerte vierseitige Tafeln bilden. In kaltem Wasser ist die Säure so gut wie unlöslich, von Alkohol, Aether, Chloroform etc. wird sie leicht aufgenommen. Die aus heissem Wasser erhaltenen Krystalle sind wasserfrei und mit Wasserdampf nicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 124° (uncorr.).

Die Säure ist eingehender untersucht von L. Lang.[1])

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C	69,23	69,04 %
H	7,68	7,57 „ .

[1]) Ludwig Lang: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

Das Natriumsalz: $C_{12}H_{15}O_3.Na$, ist in Wasser äusserst leicht löslich und kann nur durch vollständiges Eindampfen der wässrigen Lösung in fester Form als Krusten erhalten werden, die sehr hygroskopisch sind. Daher ist eine sichere Bestimmung des Krystallwassers nicht ausführbar. Zur Natriumbestimmung wurde das bei 120° getrocknete Salz verwendet.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	10,0	9,82 %.

Das Kaliumsalz verhält sich der Natriumverbindung ganz gleich.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3.K$:	Gefunden:
K	15,85	15,80 %.

Das Calciumsalz: $(C_{12}H_{15}O_3)_2.Ca + 2^1/_2H_2O$, ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen weissen Blättchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,02	8,76 %
Ca	8,81	8,79 „.

Das Baryumsalz: $(C_{12}H_{15}O_3)_2.Ba + 3H_2O$, bildet undeutlich krystallinische Krusten, die in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,90	9,21 %
Ba	24,86	24,43 „.

Das Silbersalz: $C_{12}H_{15}O_3.Ag$, ist sehr lichtempfindlich, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser unter Zersetzung löslich.

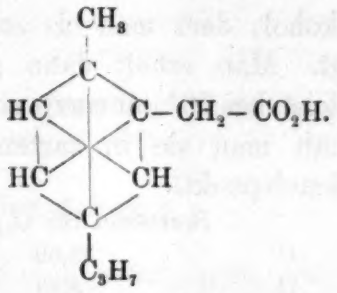
	Berechnet:	Gefunden:
Ag	34,29	34,03 %.

Das Kupfersalz: $(C_{12}H_{15}O_3)_2.Cu + 8H_2O$, bildet aus heissem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, kleine grüne Kryställchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	23,2	23,56 %.

Das Bleisalz ist in kaltem Wasser löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen, weissen Kryställchen aus.

p-Cymylessigsäure:
(2) Methyl-(5)-propylphenyl-essigsäure:



Für die Gewinnung dieser Säure giebt die Reduction der entsprechenden Glyoxylsäure mit Jodwasserstoff, resp. mit Jodphosphor keine guten Resultate. Bei Anwendung von wässriger Jodwasserstoffsäure, beziehungsweise Jod, Phosphor und Wasser, ist schon längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur nöthig; und um die Reduction im offenen Gefäss auszuführen, muss man mit Jodphosphor ohne Zusatz von Wasser erhitzen. In beiden Fällen ist die Ausbeute eine wenig befriedigende, da entweder die Umsetzung eine sehr unvollständige ist, oder andererseits gar leicht weitere Zersetzungen eintreten. Zu günstigeren Resultaten gelangt man von dem Cymylketon direct aus, indem man dasselbe nach der Willgerodt'schen Methode durch Erhitzen mit Schwefelammonium im geschlossenen Rohr in das

p-Cymylacetamid: $\overset{2.}{C}H_3 . \overset{5.}{C_3}H_7 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_2—CONH_2$,

überführt. Jedoch kommt es auch für diese Reaction sehr darauf an, die richtige Zusammensetzung der Schwefelammoniumlösung zu treffen und dieser entsprechend die Temperatur 1—2 Stunden lang auf 250°—300° zu erhalten.

Das p-Cymylacetamid krystallisirt in dünnen, schillernden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich sind, bei 123° (uncorr.) schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. — Durch Verseifen des Amids mit Kali erhält man die p-Cymylessigsäure, welche aus der wässrigen Lösung des entstandenen Kalisalzes beim Uebersäuren mit Salzsäure als weisser, aus kleinen Nädelchen bestehender, krystallinischer Niederschlag, oder in Form einer Emulsion sich ausscheidet. Sie ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem Wasser dagegen und ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich; am besten krystallisirt sie aus heissem

Alkohol, dem man bis zur eintretenden Trübung Wasser zufügt. Man erhält dann glänzende, farblose, platte Nadeln, welche bei 70° (uncorr.) schmelzen. Auch aus heissem Wasser erhält man sie in zarten, dünnen Blättchen mit demselben Schmelzpunkt.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,93 %
H	8,33	8,55 „.

Das Natriumsalz:

$$\overset{2.}{C}H_3 . C_3\overset{5.}{H}_7 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_2—CO_2Na + 2H_2O,$$

ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, farblosen, meist warzenförmigen Aggregaten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	14,4	13,73 %
Na	10,75	10,71 „.

Das Kaliumsalz: $C_{12}H_{15}O_2 . K + 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	10,51	10,31 %
K	16,96	16,77 „.

Das Calciumsalz: $(C_{12}H_{15}O_2)_2 . Ca + 4H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und zerfliesslich, es bildet glänzende, farblose, gruppenförmig vereinigte Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	14,57	14,19 %—15,1 %
Ca	9,48	9,55 %.

Das Baryumsalz: $(C_{12}H_{15}O_2)_2 . Ba + 6H_2O$, ist in Wasser ungemein löslich und zerfliesslich; die wässrige Lösung dunstet zu einer krystallinischen, krustenartigen Masse ein.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	17,20	17,3 %
Ba	26,30	26,38 „.

Das Silbersalz: $C_{12}H_{15}O_2 . Ag$, fällt bei der doppelten Umsetzung als weisser, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag, der im feuchten Zustand sehr lichtempfindlich ist.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	36,12	35,87 %.

(Fortsetzung folgt.)

LXXII. Zur Kenntniss der Methylketone des Naphtalins;

von

Ad. Claus und **H. Tersteegen.**

Da die Veröffentlichung der Ketonuntersuchungen, welche der Redaction schon seit Monaten im Manuscript vorliegen, leider noch weitere Verzögerung erleidet, so dürfte es, um Collisionen zu vermeiden, räthlich sein, die folgende kurze Notiz der von uns im letzten Sommersemester beendigten Untersuchungen über die Naphtylmethylketone vorläufig zur Mittheilung zu bringen.

Wenn man die Acetylirung des Naphthalins in der früher von Claus und Feist[1]) beschriebenen Weise, d. h. unter Anwendung von Wärme — ausführt, dann erhält man als Hauptprodukt vorwiegend,

α-Naphtylmethylketon: Im reinen Zustande erstarrt diese α-Verbindung — entgegen den damals gemachten Angaben — beim Abkühlen auf 0° nicht, und ist ein fast farbloses Oel mit dem constanten Siedepunkt 296°—298°. Die damals von Feist nach längerem Abkühlen aus dem flüssigen Keton in geringer Menge erhaltenen Krystalle, für welche der Schmelzpunkt zu 34° angegeben ist, repräsentiren die zweite Acetylverbindung des Naphtalins, das:

β-Naphtylmethylketon: Diese Verbindung erhält man in vorwiegender Menge als das Produkt der Reaction, wenn man dieselbe unter Ausschluss von Wärme, sogar unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes, vor sich gehen lässt und einen Ueberschuss von Acetylchlorid anwendet: Die Reaction erfolgt unter diesen Umständen allerdings recht langsam, und es bedarf immerhin einer 4—5 stündigen Einwirkung, um von 100 Grm. angewendeten Naphtalins 10 Grm. zu acetyliren; aber aus dem Produkt sind dann bei gut geleiteter Operation immerhin 8—9 Grm. der reinen β-Naphtylverbindung zu gewinnen. Versucht man durch Erwärmen etwa am Schluss des Processes ein günstigeres Resultat zu erzielen, so tritt das

[1]) Ber. 19, 3180.

Gegentheil ein: Es erfolgt Verharzung des zuerst gebildeten β-Naphtylketones und auch die Ausbeuten an der α-Verbindung stellen sich unter diesen Umständen sehr gering: Eine Umlagerung der einen Verbindung in die andere scheint nach unseren Erfahrungen nicht zu erfolgen.

Von dem gleichzeitig gebildeten α-Naphtylderivat befreit und trennt man das β-Naphtylketon am besten und einfachsten durch Krystallisation und Abpressen. Man erhält es je nach dem schnelleren oder langsameren Ausfallen als ein farbloses krystallinisches Pulver, oder in derben, blattförmigen Krystallen. Beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf erhält man kleine durchsichtige Blättchen, oder zu Büscheln gruppirte Aggregate. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, Chloroform leicht auf. — Die Krystalle schmelzen bei 51,5°—52° (uncorr.) und sieden ohne Zersetzung bei 301° bis 303° (uncorr.).

Das β-Naphtylmethylketoxim bildet farblose Krystalle, die bei 145° (uncorr.) schmelzen. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 134°.

Das β-Naphtylmethylketophenylhydrazid bildet Krystalle, deren Schmelzpunkt[1]) bei 171° (uncorr.) liegt.

Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der wiederholt beschriebenen Weise wird das β-Naphtylmethylketon genau ebenso, wie das α-Naphtylketon, zu der entsprechenden Ketoncarbonsäure, also zur

β-Naphtyl-Glyoxylsäure oxydirt; und es gelingt mit Leichtigkeit, bis zu 40% dieser Säure bei der Oxydation des Ketons zu erhalten.

Die β-Naphtoylameisensäure bleibt frisch dargestellt

---

[1]) Die beiden angeführten Schmelzpunkte der β-Verbindungen sind nach der Untersuchung von Feist (a. a. O. S. 3181) irrthümlicher Weise den entsprechenden α-Verbindungen zugeschrieben worden. — Der Irrthum erklärt sich daher, dass zur Darstellung dieser Präparate von Feist die in geringer Menge erhaltenen Krystalle (von β-Naphtylketon), die damals für das garz reine α-Keton gehalten wurden, verwendet waren.

Das α-Naphtylmethylketoxim hat nach den Untersuchungen von Tersteegen den Schmelzp. 114°; doch scheint es in mehreren Formen, wie auch die entsprechende β-Verbindung, vorzukommen.

Das α-Naphtylmethylketohydrazid schmilzt bei 146° (uncorr.)

aus ätherischer Lösung als ein in der Regel grünlich-gelb gefärbtes Oel zurück, das nach einigem Stehen im Exsiccator fest wird und zu einer gelblichen, körnigen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt scheint bei 75° zu liegen, doch möchten wir diese Zahl nur mit Vorbehalt geben. Die Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, erleidet aber schon beim Kochen dieser Lösung Zersetzung. Die Salze krystallisiren gut: Das Baryumsalz ohne Wasser. Das Kalium- und das Calcium-Salz je mit einem Mol. H_2O. — Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht in fast quantitativer Ausbeute die

β-Naphtyloxyessigsäure. Diese krystallisirt aus Wasser in kleinen Nädelchen, beim Sublimiren[1]) in langen schönen Nadeln, die bei 176° (uncorr.) schmelzen. — In kaltem Wasser ist die Säure wenig löslich: Ihr Barytsalz, gleichfalls in Wasser schwer löslich, bildet wasserfreie Krystalle.

Die *β*-Naphtylessigsäure kann aus den beiden zuletzt beschriebenen Säuren durch Reduction mit Jodwasserstoff erhalten werden. Sie krystallisirt in glänzenden, silberweissen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 142° (uncorr.) liegt. Dieselbe Säure wurde auch aus dem Amid erhalten, das nach der Methode von Willgerodt aus dem Keton durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt worden war: Dieses Amid, das in guter Ausbeute erhalten wird, krystallisirt in schneeweissen Blättchen, die bei 200° (uncorr.) schmelzen.

[1]) Die *α*-Naphtyloxyessigsäure, in gleicher Weise durch Sublimation gereinigt, bildet Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 163° (uncorr.) liegt.

Synthese des Indigos mittelst Phenylglycin;

von

K. Heumann.

Das letzte Heft dieser Zeitschrift (September Nr. 17/18) brachte eine Mittheilung des Hrn. L. Lederer über eine neue Synthese des Indigos, ausgeführt durch Erhitzen von Phenylglycin mit Aetznatron und Lösen der Schmelze in Wasser. Dieses jedoch mit Oxydation arbeitende (s. u.) Verfahren ist von mir in Deutschland am 5. Mai zu Patent angemeldet worden, nachdem ich es schon lange zuvor gefunden hatte. Die Patentanmeldung wurde bereits am 11. Juli vom deutschen Patentamt öffentlich ausgelegt und hierdurch alsbald den Farbenchemikern bekannt, da alle Farbenfabriken Auszüge der Patentanmeldungen erhalten. Hr. Lederer giebt zwar an, dass er „in Folge besonderer Umstände" schon jetzt jene Indigosynthese mittheile, aber trotzdem muss ihm meine Patentanmeldung [1]) unbekannt geblieben sein [2]), denn sonst hätte er die Bildung des Leukokörpers nicht übersehen können.

Nach seiner Angabe soll sich direct in der (mehrere hundert Grad heissen) Alkalischmelze Indigo (!) bilden, welcher bei Zusatz von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werde, während auch der kleinste Versuch im Reagensglas sofort erkennen lässt, dass bei Wasserzusatz die Indigobildung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit durch Oxydation stattfindet — dass also die wässrige Lösung der Schmelze eine Küpe ist.

Ob der in derselben enthaltene Körper Indoxyl, resp. Pseudoindoxyl oder eine andere dem Indigweiss ähnliche Verbindung ist, bedarf noch eingehenderer Untersuchung, welche im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen wurde. Ich hoffe bald Näheres über die von mir aufgefundene Methode der Indigodarstellung aus Phenylglycin mittheilen zu können.

Zürich, techn.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

---

[1]) Das Patent wurde seitdem ertheilt.

[2]) Anmerkung der Redaction: Auf eine Anfrage theilte Hr. Dr. Lederer mit, er habe sich durch ein notarielles Protokoll bestätigen lassen, „dass er seine Indigosynthese mehrere Monate vor Einreichung der Heumann'schen Patentanmeldung bereits ausgearbeitet hatte."

Ueber Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums;

von

Th. Curtius und **H. Schulz.**

Im Anschluss an die Untersuchungen von Curtius und Jay über das Hydrazin[1]) haben wir das Hydrat dieses Körpers und die Halogendiammoniumsalze dargestellt und einer eingehenden Prüfung unterworfen, speciell, um die Molekulargrösse des Diamids mit Sicherheit festzustellen.

Darstellung von Hydrazinhydrat aus Diammoniumsalzen.

Als Ausgangsmaterial für Hydrazinhydrat diente hauptsächlich das prächtig krystallisirende Sulfat, welches nach der Methode von Curtius und Jay aus Tri-Azoessigsäure dargestellt wurde. Curtius und Jay haben die Eigenschaften dieser Verbindung schon beschrieben. Hr. Prof. Dr. Oebbeke hatte die Güte, die Krystalle im mineralogischen Institute zu Erlangen messen zu lassen.

Krystallform des Hydrazinsulfates $N_2H_4 . H_2SO_4$.

Die Krystalle sind rhombisch.

$a : b : c = 0{,}74532 : 1 : 0{,}82825.$

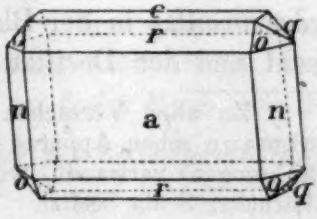
Beobachtete Formen:

$a\,(100)\,\infty\bar{P}\infty$, $c\,(001)\,0P$, $r\,(101)\,\bar{P}\infty$, $q\,(011)\,\breve{P}\infty$,
$n\,(120)\,\infty\breve{P}2$, $o\,(121)\,2\breve{P}2$.

Figur tafelig nach (100), farblos, wasserklar.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101)$	$= 48°\ 1'$	—
$q : c = (011) : (001)$	$= 39°\ 38'$	—
$a : n = (100) : (120)$	$= 56°\ 21'$	$56°\ 9'$
$c : o = (001) : (121)$	$= 63°\ 32'$	$63°\ 19'$

Spaltbar vollkommen nach dem Makropinakoïd. Ebene der optischen Axen parallel (001), erste Mittellinie die Brachydiagonale, der spitze Axenwinkel in Oel für Natriumlicht $79°\ 2'$.



[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 36.

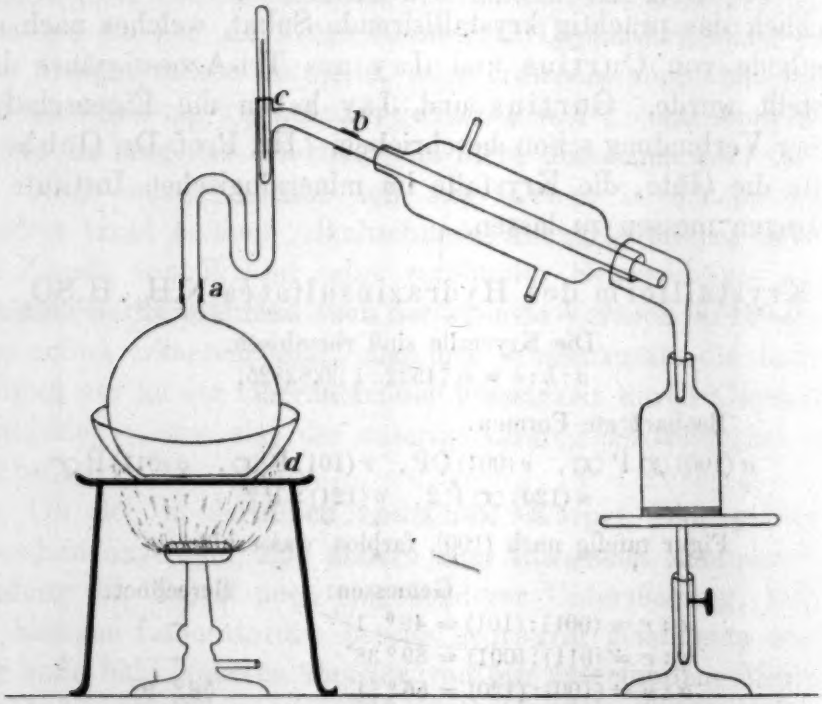
Molekulargewichtsbestimmung des Hydrazinsulfates durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser.[1])

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1. 0,0458	0,3094	5,26	5,175	0,085
2. 0,0906	0,6122	5,26	5,075	0,185
3. 0,1419	0,9587	5,26	4,96	0,30

Ber. auf $N_2H_4 . H_2SO_4$:	Ber. auf $\frac{N_2H_3 . H_2SO_4}{2}$:	Gefunden:
		69,16
M = 130	65	62,871
		60,705

Gewinnung des Hydrates aus dem Sulfat.

100 Grm. reines Aetzkali werden in 250 Grm. Wasser gelöst, und mit der erkalteten Lösung 100 Grm. fein gepulvertes



a und *b* Schraubenverschlüsse. *c* Schraube von Platin mit eingeschmolzenem Thermometer. *d* Asbestschale.

Hydrazinsulfat in der Blase des obenstehenden Apparates vermischt und der Destillation unterworfen.

[1]) Zu allen Versuchen nach Raoult's Methode haben wir den Beckmann'schen Apparat (von R. Goetze in Leipzig in vortrefflicher Güte bezogen) verwandt, welcher ein hunderttheiliges Thermometer mit willkürlicher Scala besitzt.

Der Destillationsapparat nebst Kühlrohr besteht ganz aus reinem Silber und kann unter Vermeidung jedes Dichtungsmittels luftdicht zusammengeschraubt werden. Die Blase fasst nahezu 1 Lit. Flüssigkeit, die U-förmige Biegung des Ableitungsrohres verhindert jedes Uebers pritzen von kalihaltiger Flüssigkeit in das Kühlrohr.

Das bei *c* eingelassene Thermometer gestattet auch den Apparat zum Fractioniren zu benutzen, zu welchem Zwecke auch eine kleinere, etwa 200 Ccm. fassende Destillirblase angeschraubt werden kann.[1])

Beim Vermischen von Salz und Lauge findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt; man darf deshalb die Concentation der Kalilauge nicht weiter steigern. Am besten wird das Hydrazinsulfat zunächst mit wenig Wasser in dem Destillationsgefäss befeuchtet. Man destillirt, nachdem die Blase durch eine Asbestschale gegen die Einwirkung der Flamme geschützt worden ist, unter zeitweiliger Erhitzung der knieförmigen Biegung, bis kein Tropfen Flüssigkeit den Kühler mehr verlässt.

Die Operation nimmt etwa 5—6 Stunden in Anspruch. Sobald das Thermometer 119° zeigt, wird das nun übergehende reine Hydrat gesondert aufgefangen. Der Siedepunkt der Flüssigkeit bleibt bis zum letzten Tropfen constant. Das unterhalb 119° übergegangene Destillat, dessen Menge etwa 250 Ccm. beträgt, wird nun fractionirt. Operirt man hierbei mit Glasgefässen, so verbindet man den Kolben derart mit dem Kühler, dass die Flüssigkeit den nöthigen Gummistopfen nicht berühren kann. Ausserdem hat man darauf zu achten, dass der Gummiverschluss (Kork ist gänzlich zu vermeiden), durch welchen das Thermometer in den Dampf der Flüssigkeit geführt wird, sich recht hoch über der Stelle befindet, an welcher die Hydratdämpfe überfliessen.

Es ergiebt sich die überraschende Thatsache, dass nur ganz kleine Mengen Hydrazinhydrat mit den Wasserdämpfen übergerissen werden, so lange noch eine grössere Menge Wasser im Kolben vorhanden ist. Mehr als $^2/_3$ der ganzen Menge gehen über, ehe das Thermometer über 100° steigt; diese Flüssigkeitsmenge enthält kaum $^1/_2$% an freier Basis, wie aus

[1]) Herr Juwelier J. Scholl in Duisburg hat die silbernen Theile des Apparates in vorzüglicher Güte geliefert.

den unten angeführten Versuchen hervorgeht. Zwischen 100° und 106° destillirt eine Lösung über, welche nicht viel mehr als 1% Hydrazin enthält. Das Destillat, welches zwischen 106° und 117° übergeht, enthält $11^1/_2$% Hydrazin, also eine noch verhältnissmässig sehr geringe Menge, während in der zwischen 117° und 119° gewonnene Menge 60% — $62^1/_2$% Hydrazin sich befinden. Der Gehalt des bei 119° constant siedenden Hydrates an freier Basis betrug 64%.

Bestimmung des Gehaltes an N_2H_4 bei obigen Versuchen.

a) Destillat bei 100°.

1. 3 Grm. Destillat verbrauchen 4,2 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.
2. 3 „ „ „ 4,1 „ $^1/_{10}$ „ „
3. 3 „ „ „ 4,2 „ $^1/_{10}$ „ „

Gehalt in Procenten:

1. 0,448% N_2H_4 — Im Mittel:
2. 0,4373% „ — 0,4444% N_2H_4
3. 0,448% „

b) Destillat von 100°—106°.

1. 1 Grm. Destillat verbraucht 3,2 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure
2. 1 „ „ „ 3,4 „ $^1/_{10}$ „ „
3. 1 „ „ „ 3,5 „ $^1/_{10}$ „ „

Gehalt in Procenten:

1. 1,024% N_2H_4 — Im Mittel:
2. 1,088% „ — 1,0773% N_2H_4
3. 1,120% „

c) Destillat von 106°—117°.

1. 1 Grm. Destillat verbraucht 36,4 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4
2. 1 „ „ „ 36,6 „ $^1/_{10}$ „ „

Gehalt in Procenten:

1. 11,648% N_2H_4 — Im Mittel:
2. 11,712% „ — 11,8% N_2H_4

d) Destillat von 117°—119°.

1. 0,915 Grm. Destillat verbraucht 171 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4
2. 0,9975 „ „ „ 192,4 „ $^1/_{10}$ „ „
3. 0,8490 „ „ „ 166,1 „ $^1/_{10}$ „ „

Gehalt in Procenten:

1. 59,8% N_2H_4 — Im Mittel:
2. 61,72% „ — 61,39% N_2H_4
3. 62,67% „

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, trotzdem der Siedepunkt des Wassers und des Hydrazinhydrates nur 19°

auseinander liegen, die beiden Flüssigkeiten aus einem gewöhnlichen Kolben sich mit Leichtigkeit vollkommen scheiden lassen.

Man theilt die Fractionen des Destillates am besten in folgender Weise ein:

I. bis 101°
II. 101° bis 104°
III. 104° bis 117°
IV. 117° bis constanten Siedepunkt.

Die vierte Fraction enthält, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, schon nahezu reines Hydrazinhydrat. Bei viermaligem Fractioniren entspricht die Ausbeute nahezu der berechneten Menge. Man erhält aus 100 Grm. Hydrazinsulfat etwa 36 Grm. Hydrazinhydrat, von constantem Siedep. 119°. Das bis 101° Uebergegangene wird durch Schwefelsäure zweckmässig in Sulfat zurückgeführt.

Analysen des Hydrazinhydrates. Siedep. 119°.

1. Bestimmung des Gehaltes an N_2H_4 durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Der Process vollzieht sich nach der einfachen Gleichung:

$$N_2H_4, H_2O + H_2SO_4 = N_2H_4 . H_2SO_4 + H_2O.$$

1. 0,7285 Grm. Substanz verbrauchten 147,1 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefels.
2. 0,7265 „ „ „ 145,2 „ $^1/_{10}$ „ „

Gefunden:	Ber. auf $N_2H_4H_2O$:
1. 64,61 % N_2H_4	64 % N_2H_4
2. 63,95 „ „	—

Verhalten des Hydrazinhydrates gegen Indicatoren mit Ammoniak verglichen.

Es verhielt sich

Hydrazinhydrat gegen:	Ammoniak gegen:
Phenolphtaleïn. Die rothe, fluorescirende Lösung ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure eine farblose, etwas trüblich schimmernde Flüssigkeit. Der Farbenumschlag war nicht scharf.	Phenolphtaleïn, Die rothgefärbte Flüssigkeit ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure eine farblose Lösung.

Methylorange. Die schwach gefärbte Lösung ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure einen tiefrothen Farbenton. Umschlag scharf.	Methylorange. Die ammoniakalische Lösung, mit Methylorange gefärbt, wurde auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure nelkenroth.
Cochenille. Die violett-carminrothe Färbung der hydrazinhaltigen Lösung wurde auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelbroth.	Cochenille. Desgl.
Corallin. Auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4 zur Hydrazinlösung trat ein Farbenumschlag von Dunkelroth in Blassgelb ein.	Corallin. Desgl.
Tropaeolin, 1:1000. Die rothe Farbe der Flüssigkeit schlug bei Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäurelösung in einen gelblichen Farbenton um.	Tropaeolin. Desgl.
Fluoresceïn, 1:1000. Die fluorescirende Hydrazinlösung wurde auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelb, wobei die Fluorescenz verschwand.	Fluoresceïn. Desgl.
Lackmus. Scharfer Umschlag.	Lackmus. Desgl.

Das Resultat der Untersuchungen mit den verschiedenen Indicatoren zeigt, dass alle Indicatoren ausser Phenolphtaleïn brauchbar sind.

2. Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege.

Hydrazinhydrat und Platinchlorid setzen sich in saurer Lösung nach der Gleichung:

$$2\,PtCl_4 + N_2H_4H_2O = 2\,PtCl_2 + 4\,HCl + N_2 + H_2O$$

in Platinchlorür und Stickstoff um.[1]) Die Bestimmung wurde in dem von Curtius[2]) beschriebenen Apparate zur Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege ausgeführt.

1. 0,0595 Grm. Hydrazinhydrat gaben, mit $PtCl_4$ und verdünnter Salzsäure gekocht, bei 15° und 750 Mm. 28,6 Ccm. N; entsprechend 0,033050 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 38. [2]) Das. **38**, 418.

2. 0,0570 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben bei 16° und 749,5 Mm. 28 Ccm. N; entsprechend 0,032186 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

3. 0,059 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben bei 13° und 749 Mm. 23 Ccm. N; entsprechend 0,034935 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet auf $N_2H_4H_2O$:		Gefunden:		
				1.	2.	3.
N	14	56		54,54	56,46	55,82 %.

3. Bestimmung des Stickstoffs und des Wasserstoffs durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

1. 0,095 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 12° und 749 Mm. 45 Ccm. N; entsprechend 0,0526365 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,122 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 13° und 746 Mm. 58,2 Ccm. N; entsprechend 0,0675003 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

3. 0,0899 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 13° und 740 Mm. 43,2 Ccm. N; entsprechend 0,04969296 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

1. 0,1635 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1695 Grm. H_2O; entsprechend 0,018833 Grm. H.

2. 0,219 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,2335 Grm. H_2O; entsprechend 0,025944 Grm. H.

		Berechnet auf $N_2H_4H_2O$:		Gefunden:		
				1.	2.	3.
N_2	28	56 N		55,106 N	55,32 N	55,27 % N
H_6	6	12 H		11,518 H	11,84 H	—
O	16	32 O		33,376 O	32,84 O	—
M	50	100		100,000	100,00	

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Hydrazinhydrates ist demnach N_2H_4, H_2O.

Bestimmungen der Molekulargrösse des Hydrazinhydrates.

a) Nach der Methode von Hofmann im Wasserdampf.

a) Menge der angewandten Substanz.
b) Barometerstand.
c) Temperatur der Luft.
d) Höhe der Quecksilbersäule von dem Niveau des Hg in der Wanne bis zur unteren Korkfläche bei der mittleren Temperatur dieser Quecksilbersäule.
e) Höhe der Quecksilbersäule von der untersten Korkfläche bis zum Stand des Hg in der Röhre nach dem Versuch.
f) Volumen des vergasten Körpers.
g) Temperatur der Heizflüssigkeit.

1. a) = 0,0852 Grm.
   b) = 738 Mm.
   c) = 20°
   d) = 215 Mm. bei 25°
   e) = 168 Mm.
   f) = 113,8 Ccm.
   g) = 100°.

Ber. für $N_2H_4H_2O$:	Gefunden:
D = 1,731	1,69
M = 50	48,79

2. a) = 0,0889 Grm.
   b) = 737 Mm.
   c) = 20°
   d) = 218 Mm. bei 25°
   e) = 168 Mm.
   f) = 115,2 Ccm.
   g) = 100°.

Ber. für $N_2H_4H_2O$:	Gefunden:
D = 1,731	1,79
M = 50	51,67

3. a) = 0,0897 Grm.
   b) = 737 Mm.
   c) = 19°
   d) = 229 Mm. bei 25°
   e) = 149 Mm.
   f) = 117 Mm.
   g) = 109°.

Ber. für $N_2H_4H_2O$:	Gefunden:
D = 1,731	1,714
M = 50	49,48.

Mittel aus aus den 3 Versuchen:

Ber. für $N_2H_4H_2O$:	Gefunden:
D = 1,731	1,7313
M = 50	49,9839

b) Nach der Methode von V. Meyer.

α) Im Anilindampf.

1. P = 0,0837 Grm.
   V = 76 Ccm.
   t = 22°
   B = 736 Mm.

2. P = 0,0540 Grm.
   V = 59 Ccm.
   t = 22°
   B = 736 Mm.

Berechnet:	Gefunden:		Im Mittel:
	1.	2.	
D = 1,731	D = 0,97852	0,81468	0,8966
M = 50	M = 28,25	23,52	25,88

β) Im Diphenylamindampf.

1. P = 0,0529 Grm.
   V = 31,4 Ccm.
   B = 741 Mm.
   t = 18°

2. P = 0,0792 Grm.
   V = 51,8 Ccm.
   B = 741 Mm.
   t = 19°.

Berechnet:	Gefunden:		Im Mittel:
	1.	2.	
D = 1,731	D = 1,460	1,3311	1,3955
M = 50	M = 42,15	38,43	40,29

γ) Im Schwefeldampf.

1. P = 0,0664 Grm.
   V = 54 Ccm.
   B = 734 Mm.
   t = 19°.

2. P = 0,0732 Grm.
   V = 59 Ccm.
   B = 734 Mm.
   t = 19°.

Berechnet:	Gefunden:		Im Mittel:
	1.	2.	
D = 1,731	D = 1,0814	1,0900	1,0857
M = 50	M = 31,22	31,47	31,345

δ) Durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1. 0,2162	1,4687	5,26	4,86	0,40
2. 0,4037	2,7174	5,26	4,53	0,73
3. 0,7495	5,04509	5,26	3,915	1,345

Berechnet für $N_2H_4H_2O$:	Gefunden:
1. M = 50	69,73
2. M = 50	70,718
3. M = 50	71,25

Aus obigen Versuchen geht hervor:

1. Bei 100° im Vacuum kommt dem Hydrazinhydrat die Zusammensetzung N_2H_4, $H_2O = 50$ zu.

2. Bei 170° unter gewöhnlichem Druck entspricht die Molekulargrösse der Verbindung genau der Hälfte von derjenigen bei 100° im Vacuum. Es geht daraus hervor, dass die Substanz bei dieser Temperatur und unter gewöhnlichem Druck sich in dem Zustande vollständiger Dissociation als Diamid und Wasser befindet.

3. Bei höherer Temperatur nimmt die Molekulargrösse merkwürdiger Weise wieder zu, obwohl bei Temperaturen von 300°—400° unter gewöhnlichem Druck die Zahl 50 nicht wieder erreicht wird.

Im Bleibad wurden ebenfalls Versuche zur Ermittelung der Molekulargrösse des Hydrazinhydrates angestellt. Zweimal wurden bei gewöhnlichem Luftdruck auffallend hohe Zahlen erhalten, Zahlen, welche ungefähr dem doppelten Molekül des nicht dissociirten Hydrazinhydrates entsprechen. Aus dem Grunde, dass die Temperatur, welcher das Hydrazinhydrat bei diesen letzten Versuchen ausgesetzt war, nicht gemessen wurde, glauben wir diesen Versuchen keinen besonderen Werth beilegen zu dürfen. Thatsache bleibt, dass bei Temperaturen, welche über 170° liegen, die Grösse des Moleküls steigt, resp. die bei 170° und unter gewöhnlichem Druck stattfindende Dissociation verringert wird.

4. In wässriger Lösung zeigt das Hydrazinhydrat annähernd die Molekulargrösse 68, entsprechend der Zusammensetzung N_2H_4, $2H_2O$, eine Zusammensetzung, welche man für das Hydrat des Diamids a priori postuliren musste.

Eigenschaften des Hydrazinhydrates.

Hydrazinhydrat bildet eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Flüssigkeit, welche unter 739,5 Mm. Druck bei 118,5° siedet. Reines Hydrazinhydrat verändert sich in geschlossenen Gefässen nicht. Es besitzt einen schwachen, höchst eigenthümlichen Geruch, welcher an Ammoniak nicht erinnert. Stark corrodirende Eigenschaften sind ihm eigenthümlich; kochendes Hydrazinhydrat greift sogar Glas an. Es schmeckt laugenartig und hinterlässt auf der Zunge ein brennendes Gefühl. Hydrazinhydrat ist hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, dagegen nicht mit Aether, Chloroform oder Benzol. Es erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche noch unterhalb —40° wieder flüssig wird. Trotzdem der Körper Wasser anzieht, sinkt ein Tropfen Hydrazinhydrat, welchen man in einen Cylinder mit Wasser fallen lässt, zu Boden und bleibt, ohne sich mit der Flüssigkeit zu mischen, stundenlang liegen. Das specifische Gewicht von Hydrazinhydrat vom Siedep. 118° betrug (nach Westphal) bei 21° 1,03, von Hydrazinhydrat vom

Siedep. 118,5° bei derselben Temperatur 1,0305. Wenn Hydrazinhydrat mit Wasser gemischt überdestillirt, so beobachtet man stets, dass bei einer gewissen Concentration die aus dem Kühlrohr in eine gläserne Vorlage fallenden Tropfen, ehe sie sich loslösen, eine eigenthümlich lang gezogene Form annehmen, ja oft vollkommen fadenförmig erscheinen, und die Glaswandung kaum benetzen. Hydrazinhydrat färbt rothes Lackmus- und Curcumapapier ausserordentlich stark. Bringt man einen Tropfen der Verbindung unter eine geräumige Glasglocke, in deren oberem Theil sich ein trocknes Stück Curcumapapier befindet, so wird letzteres schnell gebräunt, obwohl man durch den Geruch von der Verbreitung des Diamids in der Atmosphäre der Glocke nichts wahrnehmen kann.

Ueber das Diamid.

Aus dem Hydrat lässt sich die wasserfreie Base nur ausserordentlich schwierig gewinnen. Tropft man dasselbe auf fein gepulvertes Baryumoxyd, welches sich in einem Fractionskölbchen befindet, so erhitzt sich die Masse sehr stark, wenn man aber das Kölbchen erwärmt, so destillirt die angewandte Menge N_2H_4, H_2O vom Siedep. 119° unverändert über. Durch wiederholtes Destilliren über BaO wird aber doch offenbar ein Theil des Wassers zurückgehalten, was man daran erkennt, dass die Destillate stärker an der Luft rauchen, als dies dem gewöhnlichen Hydrat eigenthümlich ist. Im geschlossenen Rohre wird die Verbindung durch BaO bei 100° schon sehr merklich zerlegt. Steigert man die Temperatur bis 170°, so muss die Zerlegung jedenfalls eine vollständige sein, da die Molekulargewichtsbestimmung bei dieser Temperatur schon unter gewöhnlichem Druck eine vollständige Dissociation des Hydrates ergeben hat. Nach dem Oeffnen des Rohres entweicht unter grossem Druck die freie Base als weisser Rauch. Soviel ist durch diese Versuche sichergestellt, dass die Verbindung N_2H_4 bei Sommertemperatur ein Gas ist. Das freie Diamid besitzt den höchst eigenthümlichen Geruch, welcher bei dem Hydrat nur in sehr geringem Maasse bemerkbar wird, in höchst penetranter Weise. Weitere Versuche mit der Verbindung N_2H_4 sind noch nicht angestellt worden.

Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren und der Halogene auf Hydrazinhydrat. Halogendiammoniumsalze.

Man kann auf zweierlei Art zu Halogendiammoniumsalzen gelangen, indem man entweder das freie Hydrazinhydrat mit der betreffenden Säure neutralisirt, oder indem man die freien Halogene auf Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung einwirken lässt. In letzterem Falle wird zunächst ein Theil des Hydrazinhydrates unter Stickstoffentwicklung zersetzt, es bildet sich aus dem Halogen die betreffende Wasserstoffsäure und diese vereinigt sich mit dem noch übrigen Hydrazinhydrat zu einem Diammoniumsalz. Es entstehen nach der ersten Reaction vorwiegend Salze, welche 2 Mol. Säure enthalten, dagegen durch Einwirkung der freien Halogene auf Hydrazinhydrat vorwiegend halbhalogenisirte Verbindungen. Unter diesen Körpern beanspruchen die Joddiammoniumverbindungen besonderes Interesse.

I. Bihalogendiammoniumsalze.

Das mit Wasser verdünnte Hydrazinhydrat wurde entweder mit der betreffenden Halogenwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und hierauf über Kali verdunsten gelassen, oder es wurde in alkoholischer Lösung die Säure zugesetzt und aus der stark sauren Flüssigkeit die Salze durch Aether gefällt, über Kali getrocknet und analysirt.

Nach der ersten Methode entstehen durch die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Hydrazinhydrat Salze mit 2 Mol. Säure von der allgemeinen Zusammensetzung $N_2H_4 . 2HR$, Jodwasserstoffsäure bildet dagegen nur das halbhalogenwasserstoffsaure Salz $N_2H_4 . HR$. Die zweite Methode führt bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure und von Bromwasserstoffsäure zu den halbhalogenwasserstoffsauren Salzen, bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure und von Chlorwasserstoffsäure dagegen zu den Salzen mit 2 Mol. Säure.

Die Salze des Hydrazins mit 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, dagegen fast

unlöslich in Alkohol. Die halbhalogenwasserstoffsauren Salze sind in Wasser und in warmem Alkohol leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiren sie in grossen Krystallen von meist spiessiger Form. In Aether, Benzol etc. sind beide Arten unlöslich. Die Salze mit 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure krystallisiren im regulären System. Sie erweisen sich im polarisirten Licht zwischen gekreuzten Nicols als isotrop. Das Bichlorid, das einzig bis jetzt bekannte halogenwasserstoffsaure Salz, ist früher schon als regulär erkannt worden.[1])

Diammoniumbifluorid $N_2H_4 2HFl$.

Entsteht beim Eindunsten der wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat mit Fluorwasserstoffsäure oder fällt auf Zusatz reiner Fluorwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat sofort aus. Schmilzt bei 105° und scheint im Gegensatz zu den übrigen Salzen unzersetzt zu sublimiren. Die nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen wurden der Analyse unterworfen und führte dieselbe zu der Zusammensetzung $N_2H_4.2HFl$.

1. Analyse des durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit HFl erhaltenen Salzes.

Durch Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium in der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit.

0,1138 Grm. gaben 0,1243 Grm. $CaFl_2$; entsprechend 0,0605 Grm. Fl.

0,0998 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 24° und 745 Mm. 34,8 Ccm. N; entsprechend 0,03823 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1820 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1410 Grm. H_2O; entsprechend 0,01566 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 2HFl$:		Gefunden:
Fl_2	= 38	52,77	53,21 %
N_2	= 28	38,88	38,30 „
H_6	= 6	8,35	3,61 „
M	= 72	100,00	100,12 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 37.

2. Analyse des aus alkoholischer Lösung mit HFl gefällten Salzes.

Durch Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium in der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit.

0,1273 Grm. gaben 0,1388 Grm. $CaFl_2$; entsprechend 0,06762 Grm. Fl.

0,1680 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1295 Grm. H_2O; entsprechend 0,014388 Grm. H.

0,0882 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 24° und 745 Mm. 31 Ccm. N: entsprechend 0,03405 N bei 0° und 760 Mm.

	Ber. für $N_2H_4 2HFl$:	Gefunden:
$Fl_2 = 38$	52,77	53,11 %
$N_2 = 28$	38,88	38,61 „
$H_6 = 6$	8,35	8,56 „
$M = 72$	100,00	100,28 %.

Diammoniumbichlorid $N_2H_4 . 2HCl$.

Dieses Salz hat Curtius zuerst durch Umsetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbaryum dargestellt.[1]) Später haben Curtius und Jay dasselbe durch Kochen von Benzalazin mit Salzsäure gewonnen.[2])

$$\underset{\text{Benzalazin}}{N_2(CHC_6H_5)_2} + 2H_2O + 2HCl = N_2H_4 2HCl + 2C_6H_5CHO.$$

Wir haben dasselbe durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Chlorwasserstoffsäure gewonnen, ferner durch Einwirkung von Chlor auf Hydrazinhydrat. Letzterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass Hydrazinhydrat in eine Glocke gebracht wurde, in welche langsam Chlor eingeleitet wurde. Nach wenigen Minuten trat unter Gasentwicklung die Ausscheidung der bekannten Oktaëder ein. Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$3N_2H_4 . H_2O + 4Cl = 2N_2H_4 . 2HCl + 3H_2O + N_2.$$

Endlich wurde zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat Salzsäure gefügt und hierdurch ebenfalls derselbe Körper ausgefällt. Die Eigenschaften des Hydrazinbichlorids sind schon

[1]) Ber. **20**, 1633.
[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 30.

früher von Curtius und Jay beschrieben worden. Nochmalige Chlorbestimmungen bestätigten die Formel $N_2H_4.2HCl$.

Diammoniumbibromid $N_2H_4.2HBr$.

Dieses Salz entsteht durch directes Eindampfen von $N_2H_4.H_2O$ mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat mit Bromwasserstoffsäure und fällt mit Aether aus, so entsteht das später zu beschreibende halbbromwasserstoffsaure Salz $N_2H_4.HBr$. Das Dibromid schmilzt bei 195°. Wir haben die Verbindung ferner durch Zersetzung von Benzalazin mit Bromwasserstoffsäure und, wie später beschrieben werden wird, durch Eindampfen von halbbromwasserstoffsaurem Hydrazin mit Bromwasserstoffsäure gewonnen.

1. Analyse des Salzes aus Benzalazin durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure gewonnen.

0,1427 Grm. ergaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,275 Grm. AgBr; entsprechend 0,1170 Grm. Br.

0,1017 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 20° und 743 Mm. 13,2 Ccm. N; entsprechend 0,014756 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2120 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0615 Grm. H_2O; entsprechend 0,00677 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4.2HBr$:		Gefunden:
N_2 =	28	14,43	14,51 %
H_6 =	6	3,09	3,22 „
Br_2 =	160	82,48	82,00 „
M =	194	100,00	99,73 %.

2. Analyse des Salzes aus Hydrazinhydrat durch Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure gewonnen.

0,1325 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2557 Grm. AgBr; entsprechend 0,1088 Grm. Br.

0,2342 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 23° und 743 Mm. 30 Ccm. N; entsprechend 0,03303 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2145 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0620 Grm. H_2O; entsprechend 0,00688 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . 2HBr$:		Gefunden:
N_2	= 28	14,43	14,10 %
H_6	= 6	3,09	3,21 „
Br_2	= 160	82,48	82,11 „
M	= 194	100,00	99,42 %.

3. Analyse des Salzes gewonnen aus dem Monobromid $N_2H_4 . HBr$ durch Eindampfen mit concentr. Bromwasserstoffsäure.

0,1853 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,3570 Grm. AgBr; entsprechend 0,1519 Grm. Br.

0,1425 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 20° und 743 Mm. 18,4 Ccm. N; entsprechend 0,02056 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2044 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0587 Grm. H_2O; entsprechend 0,00652 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . 2HBr$:		Gefunden:
N_2	= 28	14,43	14,43 %
H_6	= 6	3,09	3,19 „
Br_2	= 160	82,48	81,98 „
M	= 194	100,00	99,60 %.

Diammoniumbijodid $N_2H_4 . 2HJ$.

Merkwürdiger Weise entsteht dieses Salz weder durch Eindampfen einer Lösung von Hydrazinhydrat mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, noch beim Fällen einer alkoholischen, mit Jodwasserstoffsäure versetzten Hydrazinhydratlösung mit Aether, noch beim Eindampfen des später noch zu beschreibenden Trihydrazinbijodhydrates mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, sondern einzig und allein durch Zersetzung von Benzalazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Das Salz ist sehr hygroskopisch, färbt sich am Licht braun und schmilzt bei 220°.

Analyse.

0,2172 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,3522 Grm. AgJ; entsprechend 0,2329 Grm. J.

0,1325 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 20° und 740 Mm. 12 Ccm. N; entsprechend 0,01335 Grm. N bei 0° und 760 Mm. Druck.

0,2435 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0494 Grm. H_2O; entsprechend 0,00549 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4.2HJ$:		Gefunden:
N_2 =	28	9,73	10,08 %
H_6 =	6	2,08	2,25 „
J_2 =	254	88,19	87,63 „
M =	288	100,00	99,96 %.

II. Monohalogendiammoniumsalze.

Diammoniummonofluorid $N_2H_4.HFl$.

Dieses Salz hat bis jetzt noch nicht erhalten werden können.

Diammoniummonochlorid $N_2H_4.HCl$.

Von den halogenwasserstoffsauren Salzen haben Curtius und Jay[1]) das Diammoniummonochlorid durch Erhitzen des Bichlorids auf 160° erhalten und seine Eigenschaften beschrieben. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, kann man dieses Salz nicht durch Einwirkung von freiem Chlor auf Hydrazinhydrat gewinnen. Es krystallisirt in langen Nadeln, die bei 89° schmelzen. In Alkohol sind dieselben schwer und in Wasser überaus leicht löslich. Am zweckmässigsten gewinnt man diese Substanz durch Erhitzen von Diammoniumbichlorid in einem mit Xylol beschickten V. Meyer'schen Trockenapparate bis zu dem Punkte, bei welchem kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Die Ueberführung in das Monochlorid gelingt also schon bei 140° vollständig.

Diammoniummonobromid.

Lässt man reines Hydrazinhydrat über viel Brom stehen, so zerfällt die Substanz vollständig unter Bildung von Stickstoff und Bromwasserstoffsäure, so dass nichts zurückbleibt. Lässt man dagegen Brom auf in Chloroform suspendirtes Hydrazinhydrat einwirken, so scheidet sich alsbald Diammoniummonobromid unter lebhafter Stickstoffentwicklung als weisse Krystallmasse aus. Aus heissem Alkohol kann man die Krystalle in grossen Säulen erhalten. Schmelzp. 80°. Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$5N_2H_4.H_2O + 4Br = 4N_2H_4.HBr + 5H_2O + N_2.$$

[1]) A. a. O.

Dasselbe Salz gewinnt man, wenn man eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat mit Bromwasserstoffsäure versetzt und mit Aether fällt, als weisses Pulver. Die Krystalle erscheinen im polarisirten Licht lebhaft anisotrop.

1. Analyse des aus einer Emulsion von Hydrazinhydrat in Chloroform durch Zusatz von Brom in Chloroform gewonnenen Salzes.

0,1840 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,3037 Grm. AgBr; entsprechend 0,1292 Grm. Br.

0,1092 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 729 Mm. und 10° 23 Ccm. N; entsprechend 0,0264 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2211 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0900 Grm. H_2O; entsprechend 0,0100 Grm. H.

	Ber. f. $N_2H_4 . HBr$:		Gefunden:
Br =	80	70,79	70,21 %
N_2 =	28	24,77	24,21 „
H_5 =	5	4,44	4,52 „
M =	113	100,00	98,94 %

2. Analyse des durch Fällen einer alkoholischen, mit Bromwasserstoffsäure versetzten Hydrazinhydratlösung mittelst Aether erhaltenen Salzes.

0,1808 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,3022 Grm. AgBr; entsprechend 0,1286 Grm. Br.

0,1230 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 738 Mm. und 20° 27,6 Ccm. N; entsprechend 0,03064 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1587 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0644 Grm. H_2O; entsprechend 0,00715 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . HBr$:		Gefunden:
Br =	80	70,79	71,13 %
N_2 =	28	24,77	24,91 „
H_5 =	5	4,44	4,50 „
M =	113	100,00	100,54 %

Diammoniummonojodid $N_2H_4 . HJ$.

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Hydrazinhydratlösung mit Jodtinctur, so verschwindet die Farbe des Jods vollständig unter Stickstoffentwicklung bis zu einem Punkte, bei welchem der nächste Tropfen Jodlösung Gelbfärbung der ganzen Flüssigkeit erzeugt. Dampft man die Lösung ein, so krystallisirt

das Monojodid $N_2H_4 . HJ$ in langen, farblosen Prismen aus, bis der letzte Tropfen der Flüssigkeit verdunstet ist.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass man dieselbe zur titrimetrischen Bestimmung des Gehaltes einer Lösung an freiem Hydrazinhydrat verwenden kann.

0,49 Grm. $N_2H_4 . H_2O$ bedurften eines Zusatzes von 0,995 Grm. Jod, bis Rothfärbung eintrat.

Hieraus folgt, dass 5 Mol. Hydrazinhydrat vier Atome Jod verbrauchen, der Process also nach der Gleichung:

$$5N_2H_4 . H_2O + 4J = 4N_2H_4 . HJ + 5H_2O + N_2$$

verläuft.

Diammoniummonojodid erhält man auch durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, sowie durch Versetzen einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung mit Jodwasserstoffsäure und Fällen mit Aether. Das Salz schmilzt bei 127° und verpufft dann äusserst lebhaft. Es geht durch Eindampfen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht in das Bijodid über.

1. Analyse des durch directes Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Jodwasserstoffsäure gewonnenen Salzes.

0,2281 Grm. gaben durch Fällen mit $AgNO_3$ 0,3343 Grm. AgJ; entsprechend 0,1807 Grm. J.

0,1379 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 19° und 744 Mm. 21,6 Ccm. N; entsprechend 0,024297 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,3104 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0821 Grm. H_2O; entsprechend 0,00912 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . HJ$:		Gefunden:
N_2 =	28	17,51	17,62 %
H_5 =	5	3,12	2,93 „
J =	127	79,37	79,15 „
M =	160	100,00	99,70 %

2. Analyse des durch Fällung einer alkoholischen, mit Jodwasserstoffsäure versetzten Hydrazinhydratlösung mittelst Aether gewonnenen Salzes.

0,2580 Grm. gaben durch Fällen mit $AgNO_3$ 0,3777 Grm. AgJ; entsprechend 0,2041 Grm. J.

0,1754 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 745 Mm. 27,6 Ccm. N; entsprechend 0,030787 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2451 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0730 Grm. H_2O; entsprechend 0,00811 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . HJ$:		Gefunden:
N_2 =	28	17,51	17,55 %
H_5 =	5	3,12	3,31 „
J =	127	79,37	79,11 „
M =	160	100,00	99,97 %

3. Analyse des durch Titration einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat mit alkoholischer Jodlösung gewonnenen Salzes.

0,1088 Grm. gaben beim Fallen mit $AgNO_3$ 0,1600 Grm. AgJ; entsprechend 0,08647 Grm. J.

0,1110 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 13° und 735 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,019649 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2000 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0587 Grm. H_2O; entsprechend 0,00652 Hrm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . HJ$:		Gefunden:
N_2 =	28	17,51	17,71 %
H_5 =	5	3,12	3,26 „
J =	127	79,37	79,47 „
M =	160	100,00	100,44 %

4. Analyse des durch Eindampfen von Diammoniummonojodid mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhaltenen Salzes.

0,1120 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,1653 Grm. AgJ; entsprechend 0,08933 Grm. J.

0,1434 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 741 Mm. und 21° 23 Ccm. N; entsprechend 0,02551 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2451 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0730 Grm. H_2O; entsprechend 0,00811 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4 . HJ$:		Gefunden:
N_2 =	28	17,51	17,79 %
H_5 =	5	3,12	3,31 „
J =	127	79,37	79,74 „
M =	160	100,00	100,84 %

III. Trihydrazinbijodhydrat $N_6H_{12} . 2HJ$.

Dieser merkwürdige Körper von ganz constanter Zusammensetzung entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Hydrazinhydrat in wenig Alkohol nur solange Jod zusetzt, bis eine reichliche Ausscheidung von weissen Krystallen eintritt. Die

überstehende Lösung nimmt weiter Jod auf, wobei sich das gewöhnliche Monojodid bildet. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Analysen von verschiedenen Darstellungen führten übereinstimmend zu der einfachsten Formel $N_3H_6 . HJ$, eine Zusammensetzung, welche auf Grund der Constitution des Hydrazins verdoppelt werden muss. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in grossen, weissen Nadeln, welche bei 90° schmelzen und optisch zweiaxig sind.

Analyse des Trihydrazinbijodhydrates.

1. 0,0943 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,1250 Grm. AgJ; entsprechend 0,06755 Grm. J.

2. 0,1046 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,1424 Grm. AgJ; entsprechend 0,07493 Grm. J.

1. 0,1025 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 738 Mm. 22 Ccm. N; entsprechend 0,02430 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,0667 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 14,5° und 738 Mm. 13,6 Ccm. N; entsprechend 0,015505 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

1. 0,1145 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0447 Grm. H_2O; entsprechend 0,00496 Grm. H.

2. 0,2987 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,1018 Grm. H_2O; entsprechend 0,01131 Grm. H.

	Berechnet für $3(N_2H_4) . 2HJ$:		Gefunden: 1.	2.
N_6	= 84	23,86	23,24	23,71 %
H_{14}	= 14	3,97	4,33	3,79 „
J_2	= 254	72,17	71,63	71,64 „
M	= 352	100,00	99,20	99,14 %

Ueberführung von Trihydrazinbijodhydrat in Diammoniummonojodid.

Löst man das Trihydrazinbijodhydrat in Wasser und dampft mit Jodwasserstoffsäure ein, so geht es nach der Gleichung:

$$N_6H_{12} . 2HJ + HJ = 3N_2H_4 . HJ$$

in das beschriebene Diammoniummonojodid, aber ebenso wenig wie letzteres selbst in das Bijodid über.

Analyse des aus Trihydrazinbijodhydrat dargestellten Diammoniummonojodids.

0,1972 Grm. gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,2904 Grm. AgJ; entsprechend 0,1569 Grm. J.

0,1106 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 735 Mm. und 13° 17,14 Ccm. N; entsprechend 0,0195907 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2350 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,0698 Grm. H_2O; entsprechend 0,00775 Grm. H.

	Ber. für $N_2H_4.HJ$:	Gefunden:
N_2 = 28	17,51	17,71 %
H_5 = 5	3,12	3,30 „
J = 127	79,37	79,58 „
M = 160	100,00	100,59 %

Das eigenthümliche Verhalten des Hydrazinhydrates gegenüber Jod und Jodwasserstoff verdient ganz besonderes Interesse. Es zeigt sich, dass man nur durch gewaltsame Zersetzung von einem Hydrazincondensationsprodukt, z. B. von Benzalazin, mit rauchender Jodwasserstoffsäure das normale Salz $N_2H_4.2HJ$ erhalten kann, welches die übrigen Halogenwasserstoffsäuren beim Eindampfen mit Hydrazinhydrat in wässriger Lösung schliesslich alle geben. Das bromwasserstoffsaure Salz N_2H_4, 2HBr bildete sich zwar nicht beim Fällen einer alkoholischen, mit HBr versetzten Hydrazinhydratlösung mit Aether, entsteht aber im Uebrigen beim Eindampfen sowohl des Hydrates, als auch des Monobromids mit dieser Säure. Das Diammoniummonojodid geht ebenso wenig in das Bijodid über, wie letzteres durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Jodwasserstoffsäure entsteht. Noch merkwürdiger aber ist die Existenz eines Jodides von der Zusammensetzung $N_6H_{12}.2HJ$, welches zwar in das Monojodid, aber ebenfalls nicht in das Bijodid des Diammoniums übergeführt werden kann.

Ermittelung der Molekulargrösse der Halogendiammoniumverbindungen durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser.

Angewandte Lösung	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
A. Monohalogenide.				
1. Diammoniummonobromid $N_2H_4.HBr$.				
a) Erhalten durch Zusatz von Brom zu in Chloroform suspendirtem Hydrazinhydrat.				
1. 0,1446	0,9731	5,26	4,95	0,31
2. 0,3429	2,3077	5,26	4,55	0,71
3. 0,6172	4,1130	5,26	4,05	1,21

Angewandte Lösung	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung

Ber. auf $N_2H_4 . HBr$: Ber. auf $\frac{N_2H_4 . HBr}{2}$: Gefunden:

		1.	2.	3.
M = 113	56,5	59,64	61,75	64,60

b) Erhalten durch Fällen einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung mit Bromwasserstoff und Aether.

1.	0,0927	0,6253	5,26	5,07	0,19
2.	0,2301	1,5520	5,26	4,80	0,46
3.	0,4082	2,7530	5,26	4,45	0,81

Ber. auf $N_2H_4 . HBr$: Ber. auf $\frac{N_2H_4 . HBr}{2}$: Gefunden:

		1.	2.	3.
M = 113	56,5	62,51	64,03	64,41

2. Diammoniummonojodid $N_2H_4 . HJ$.

a) Erhalten durch Titriren von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung mit Jod.

1.	0,1442	0,9569	5,26	5,03	0,23
2.	0,3487	2,3440	5,26	4,75	0,51
3.	0,5478	3,6290	5,26	4,46	0,80

Ber. auf $N_2H_4 . HJ$: Ber. auf $\frac{N_2H_4 . HJ}{2}$: Gefunden:

		1.	2.	3.
M = 160	80	79,04	87,40	86,07

b) Erhalten durch Fällen einer alkoholischen, mit Jodwasserstoff versetzten Hydrazinhydratlösung mit Aether.

1.	0,1066	0,7183	5,26	5,09	0,17
2.	0,2857	1,9250	5,26	4,83	0,42
2.	0,4966	3,3460	5,26	4,54	0,72

Ber. auf $N_2H_4 . HJ$: Ber. auf $\frac{N_2H_4 . HJ}{2}$: Gefunden:

		1.	2.	3.
M = 160	80	80,27	86,07	88,16

B. Trihydrazinbijodhydrat, $N_6H_{12} . 2HJ$.

Erhalten durch Einwirkung von Jod auf alkoholisches Hydrazinhydrat.

1.	0,0666	0,4470	5,26	5,13	0,12
2.	0,1572	1,0551	5,26	4,98	0,27
3.	0,3302	2,2163	5,26	4,71	0,55

Ber. auf $3N_2H_4, 2HJ$: Ber. auf $\frac{3N_2H_4, 2HJ}{5}$: Gefunden:

		1.	2.	3.
M = 352	70,4	66,50	72,77	76,38

Angewandte Lösung	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung

C. Diammoniumbihalogenide.

1. Diammoniumbifluorid N_2H_4, 2HFl.

1. 0,0735	0,4959	5,26	4,99	0,27
2. 0,1350	0,9108	5,26	4,83	0,43
3. 0,2170	1,4640	5,26	4,61	0,64

Ber. für N_2H_4. 2HFl:	Ber. für $\frac{N_2H_4 . 2HFl}{2}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M = 72	36	34,88	40,24	42,94

2. Diammoniumbichlorid, N_2H_4 . 2HCl.

1. 0,0876	0,5901	5,26	4,86	0,40
2. 0,1970	1,3270	5,26	4,40	0,86
3. 0,3516	2,3680	5,26	3,71	1,55

Ber. für N_2H_4, 2HCl:	Ber. für $\frac{N_2H_4, 2HCl}{4}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M = 105	26,2	27,93	29,32	28,88

3. Diammoniumbibromid, N_2H_4 . 2HBr.

a) Durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Bromwasserstoff gewonnen.

1. 0,1480	0,9991	5,26	4,89	0,37
2. 0,3492	2,3570	5,26	4,42	0,84
3. 0,5241	3,5380	5,26	3,99	1,27

Ber. auf N_2H_4, 2HBr:	Ber. auf $\frac{N_2H_4, 2HBr}{4}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M = 194	48,5	51,30	53,20	52,82

b) Durch Zerlegen von Benzalazin mit rauchender Bromwasserstoffsäure gewonnen.

1. 0,0789	0,5321	5,26	5,07	0,19
2. 0,1570	1,0150	5,26	4,87	0,39
3. 0,3095	2,0874	5,26	4,49	0,77

Ber. für N_2H_4, 2HBr:	Ber. für $\frac{N_2H_4, 2HBr}{4}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M = 194	48,5	51,40	52,00	53,20

4. Diammoniumbijodid N_2H_4, 2HJ.

Durch Zerlegen von Benzalazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure gewonnen.

1. 0,1245	0,8406	5,26	5,04	0,22
2. 0,2595	1,7520	5,26	4,83	0,43
3. 0,4619	3,1180	5,26	4,51	0,75

Ber. auf N_2H_4, 2HJ:	Ber. auf $\frac{N_2H_4, 2HJ}{4}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M = 288	72	72,58	77,41	78,98

Wie man aus Vorstehendem ersieht, ergeben die sämmtlichen untersuchten Salze in wässriger Lösung Zahlen, welche die Hälfte, den vierten Theil, bei dem Trihydrazinbijodhydrat sogar nur den fünften Theil der gesuchten Molekulargrösse ausmachen, eine Erscheinung, welche man in Bezug auf die Mehrzahl dieser Verbindungen zwanglos als Dissociation in Base und Säure auffassen kann. Und zwar ergiebt sich im Speciellen folgendes:

I. Die Monohalogenide zeigen sämmtlich in wässriger Lösung die halbe Molekulargrösse der einfachen Zusammensetzung $= \frac{N_2H_4 . HR}{2}$.

II. Dem Trihydrazinbijodhydrat $N_6H_{12} . 2HJ$ kommt in wässriger Lösung die Molekulargrösse $\frac{N_6H_{12} . 2HJ}{5}$ zu, eine Thatsache, welche einer Zerlegung in drei Moleküle Hydrazinhydrat und zwei Moleküle Säure entspricht.

III. Hydrazinsulfat ergiebt in wässriger Lösung wie die Monohalogenide die Molekulargrösse $\frac{N_2H_4 . H_2SO_4}{2}$. Ungewöhnlich verhält sich Diammoniumbifluorid; es zeigt in wässriger Lösung die Molekularformel $\frac{N_2H_4 . 2FlH}{2}$ statt $\frac{N_2H_4 . 2HFl}{3}$.

IV. Die Bihalogendiammoniumsalze mit Ausnahme des Hydrazinbifluorids zeigen dagegen abnormes Verhalten in wässriger Lösung. Man erhält nur den vierten Theil der gemäss der einfachsten Formel erwarteten Molekulargrösse $= \frac{N_2H_4 . 2HR}{4}$.

Man kann sich von letzterer Erscheinung eine Vorstellung machen, wenn man annimmt, dass ein Molekül Bihalogenid in wässriger Lösung in zwei Atome NH_3 und zwei Atome Halogen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2 . HJ \\ | \\ NH_2 . HJ \end{matrix} = \begin{matrix} NH_3 \mid J \\ NH_3 \mid J \end{matrix}$$ zerfällt.

Ueber die Constitution des Hydrazinhydrates.

Aus den mitgetheilten Versuchen über das Hydrazinhydrat geht hervor, dass die Zusammensetzung und die Molekulargrösse dieses Körpers durch die Formel N_2H_6O ausgedrückt wird.

In welcher Weise aber ist in diesem Körper das Molekül Wasser mit Diamid verbunden? Mit Sicherheit lässt sich diese Frage nicht entscheiden. Indessen führen obige Experimentaluntersuchungen immerhin zu einigen Betrachtungen über die Constitution des Hydrazinhydrates, welche uns nicht uninteressant erscheinen.

Man kann dem Hydrazinhydrat eine der vier möglichen Constitutionsformeln

1. $\overset{III}{N}H_2$ — $\overset{V}{N}H_2 . H(OH)$
2. $\overset{V}{N}H_2 . H$ ‖ $\overset{V}{N}H_2 . (OH)$
3. $\overset{V}{N}H_2 . O$ — $\overset{V}{N}H_2 . H_2$
4. $O\langle \overset{V}{N}H_2 . H \,|\, \overset{V}{N}H_2 . H$

zuertheilen.

Was die Halogendiammoniumverbindungen betrifft, so kommen für die so genau studirten Monohalogenide die Formeln 3 und 4 überhaupt nicht in Betracht. Für diese letzteren ist nur eines der beiden Schemata

1. $\overset{III}{N}H_2$ — $\overset{V}{N}H_2 . HR$ oder 2. $\overset{V}{N}H_2 . H$ ‖ $\overset{V}{N}H_2 . R$

möglich. Die Bihalogenide können dagegen einzig und allein nur gemäss der Formel 3

3. $\overset{V}{N}H_2 . R_2$ — $\overset{V}{N}H_2 . H_2$ oder symmetrisch geordnet 3. $\overset{V}{N}H_2 . HR$ — $\overset{V}{N}H_2 . HR$

constituirt sein.

Aber auch in Bezug auf die Constitution des Hydrates brauchen die Formeln 3 und 4 wohl kaum einer Discussion unterworfen zu werden, weil die zahlreich untersuchten Verbindungen des Hydrates mit Halogenwasserstoffsäuren stets sauerstofffrei befunden wurden. Die Schemata 1 und 2 haben beide ihre Vorzüge wie ihre Nachtheile in Bezug auf eine ungezwungene Interpretation der experimentell gemachten Beobachtungen.

Zunächst lässt sich in beiden die Anlagerung von einem Molekül Wasser oder Halogenwasserstoffsäure an die Base N_2H_4 allerdings genügend erkennen, aber wir haben in dem

Falle 2. doppelte Bindung zwischen fünfwerthigen Stickstoffatomen, in dem Falle 1. die Anwesenheit eines dreiwerthigen neben einem fünfwerthigen Stickstoffatom anzunehmen.

Die Formel 2. trägt nun dem symmetrischen Verhältnisse zwischen den beiden Ammoniakresten des Hydrazins, welches seinen Einfluss bei den chemischen Reactionen des Diamids gegenüber organischen Substanzen mit Vorliebe geltend macht, besser Rechnung als das erste Bild, man wird sich aber mit der Existenz einer doppelten Bindung hier nicht leicht befreunden können. Wollte man allerdings annehmen, dass die eine dieser beiden Bindungen, weil sie fünfwerthig gewordene Stickstoffatome verkettet, ganz besonders labiler Natur wäre, jedenfalls ausserordentlich viel schwächer, als diejenige, mit welcher die beiden dreiwerthigen Stickstoffatome des Diamids ursprünglich zusammenhängen, so liesse sich der Uebergang der Monohalogenide in die Bihalogenverbindungen unter Wahrung der symmetrischen Beziehungen zwischen beiden Ammoniakresten zwanglos erklären,

$$2.\quad \begin{matrix} \overset{V}{N}H_2.H \\ \| \\ NH_2.R \end{matrix} + \begin{matrix} R \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} \overset{V}{N}H_2.HR \\ | \\ NH_2.HR \end{matrix}.$$

Aber das Experiment hat gelehrt, dass diesem Uebergange unter Umständen gerade ein bedeutender Widerstand entgegengesetzt wird. Rauchende Jodwasserstoffsäure vermag die Bindung nicht zu lösen; denn Diammoniummonojodid geht beim Eindampfen mit rauchender Jodwasserstoffsäure nicht in Diammoniumbijodid über.

In alkoholischer Lösung bleibt auch das Monobromid gegen die Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure unempfindlich. Beide Bihalogenide können aber thatsächlich durch Zersetzung von Benzalazin, einem ganz symmetrisch aufgebauten Hydrazinderivat von der Constitution

$$C_6H_5CH:N—N:CHC_6H_5,$$

mit rauchender Jod-, resp. Bromwasserstoffsäure dargestellt werden.

Für diesen Widerstand gegen die völlige Sättigung des Diamids durch Halogenwasserstoff bietet aber auch die Formel 1 keine genügende Erklärung. Warum z. B. bleibt die freie Amidogruppe trotz eines Ueberschusses von Jodwasser-

stoffsäure bei jeder beliebigen Variirung des Experimentes unwirksam?

Welcher von den Formeln 1 oder 2 man aber auch den Vorzug geben will, die Existenz des Trihydrazinbijodhydrats, d. h. einer Vereinigung von drei Molekülen Hydrazin mit zwei Molekülen Halogenwasserstoffsäure zu einem scharf charakterisirten, chemischen Individuum, lässt sich auf Grund keiner derselben irgendwie interpretiren.

Dagegen ergiebt folgende Betrachtung ein zwangloses Bild sowohl von der Constitution dieses merkwürdigen Salzes, der Diammoniummonohalogenide und des Hydrates, als auch dem Auftreten eines Widerstandes, welcher bei der Umwandlung der Monohalogenverbindungen in die Doppelhalogenide unter den erwähnten Bedingungen zu überwinden ist.

Nimmt man nämlich an, dass entsprechend der Entstehung des denkbar einfachsten Moleküls des Salzes

$$N_6H_{12},\ 2HJ = 3N_2H_4,\ 2HJ$$

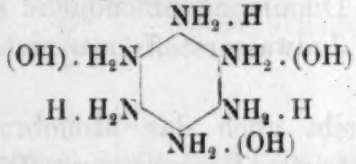
auch zur Bildung der Diammoniummonohalogenide und des Hydrazinhydrates drei Moleküle Diamid zusammentreten, indem die sämmtlichen Stickstoffatome fünfwerthige Function erhalten, so ergeben sich folgende drei Formelbilder:

I.

$3N_2H_4,\ H_2O$

Trihydrazintrioxyhydrat

(Hydrazinhydrat)

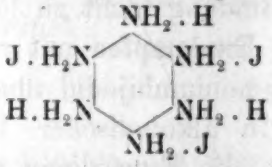


II.

$3N_2H_4,\ HJ$

Trihydrazintrijodhydrat

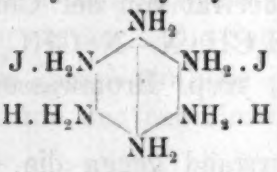
(Diammoniummonojodid)



III.

$3N_2H_4,\ 2HJ = N_6H_{12},\ 2HJ$

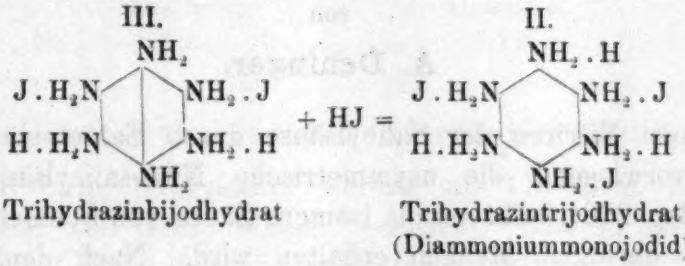
Trihydrazinbijodhydrat



Wie man sich leicht überzeugen kann, lassen sich mit Hülfe dieser Schemate die oben mitgetheilten, experimentell begründeten Thatsachen ungezwungen deuten.

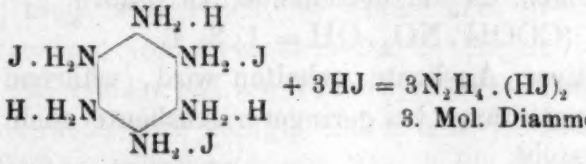
1. In den drei Constitntionsformeln herrscht vollkommene Symmetrie. Doppelte Bindungen sind nicht vorhanden.

2. Das Trihydrazinbijodhydrat geht leicht in das gewöhnliche Diammoniummonojodid über:



Trihydrazinbijodhydrat — Trihydrazintrijodhydrat (Diammoniummonojodid)

3. Der Uebergang des Monojodids II in das Bijodid gelingt nur schwierig, denn das Monojodid repräsentirt, wie man sieht, als Trihydrazintrijodhydrat bereits eine gesättigte Verbindung. Erfolgt derselbe dennoch, so muss Zerfall des ganzen Complexes in drei Diammoniummoleküle eintreten:



Trihydrazintrijodhydrat (Diammoniummonojodid)

4. Das Vorhandensein nur eines Moleküls Wasser in der denkbar einfachsten Molekularformel des Hydrazinhydrates findet ebenfalls in obigem Bilde I zwanglosen Ausdruck; denn die Verbindung erscheint in demselben gesättigt.

Thatsächlicher Werth ist solchen Speculationen über die uns unbekannte Constitution des Hydrazinhydrates nicht beizulegen. Denn, wollte man auch die oben angeführten Ergebnisse der weitläufigen Untersuchung über die Molekulargrösse der Hydrazinsalze nach Raoult's Methode in wässriger Lösung als stichhaltig nicht gelten lassen, die Ermittelung der Dampfdichte des Hydrazinhydrates hat gelehrt, dass die Grösse seines Moleküls der analytisch ermittelten einfachsten Zusammensetzung N_2H_4, H_2O entspricht.

Erlangen, Ende Juli 1889.

Nitrirung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure;

von

A. Deninger.

Beim Nitriren der Salicylsäure durch Salpetersäure entsteht vorwiegend die asymmetrische Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 228°, während die isomere Säure von Schmelzp. 144° nur in geringen Mengen erhalten wird. Nach dem weiter unten angegebenen Verfahren erhält man je nach den Bedingungen die eine oder andere Säure ohne nennenswerthe Beimengung der isomeren und mit bedeutend besseren Ausbeuten.

Auch für die Paraoxybenzoësäure ist das Verfahren entschieden vorzuziehen, da die betreffende Nitrosäure

($COOH.NO_2.OH = 1.3.4$)

in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, während beim Nitriren mit Salpetersäure bei geringerer Ausbeute auch leicht Dinitrosäure entsteht.

Darstellung von a-meta-Nitrosalicylsäure ($COOH.OH.NO_2 = 1.2.5.$)

100 Grm. Salicylsäure werden mit 130 Grm. Natriumnitrit und 150 Grm. Wasser verrührt und hierzu langsam 1,2 Lit. Schwefelsäure, spec. Gew. 1,52, welche nicht über 15° warm sein darf, gegeben. Während des Eintragens rührt man tüchtig. Nach ca. 4 Stunden wird auf 50° erwärmt und dann noch einige Stunden stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, worauf man auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtrirt, wenn erkaltet, die weisse oder höchstens schwach rosa gefärbte Masse ab und krystallisirt sie aus Wasser um. Nach zweimaligem Umkrystallisiren hat man ungefähr 85 Grm. Säure vom Schmelzp. 220° statt 228°. Für die Analyse wurde diese Säure mit überschüssiger concentrirter Natronlauge gekocht, die nach dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle abfiltrirt, mit concentrirter Natronlauge und

dann mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Diese Säure hat den richtigen Schmelzpunkt von 228°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,6	7,1 %.

Darstellung von v-m-Nitrosalicylsäure.

100 Grm. Salicylsäure werden mit 170 Grm. Natriumnitrit und 150 Grm. Wasser gemischt. Hierzu giebt man rasch 1 Lit. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,52) von 60°. Wegen der überaus heftigen Reaction muss man ein entsprechend grosses Gefäss nehmen. Ist die Masse hierauf noch nicht roth geworden, so setzt man sofort noch ca. 100 Ccm. englische Schwefelsäure hinzu. Die Reaction muss sehr rasch und unter einem guten Zug ausgeführt werden. Steigt die Temperatur nicht sehr rasch, so erhält man grössere Mengen der a-Nitrosäure vom Schmelzp. 228°. Es ist deshalb gut, wenn man das Gefäss auf ein kochendes Wasserbad setzt, ehe man die Schwefelsäure zufügt. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht, um das entstandene o-Nitrophenol zu verjagen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man 70—80 Grm. der Säure vom richtigen Schmelzp. 144°.

	Gefunden:	Berechnet:
C	51,71	51,35 %
H	2,95	2,73 „

Im Rohr auf 150° mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, wurde Kohlensäure abgespalten und o-Nitrophenol gebildet. Doch waren es immer nur kleine Mengen. Vielleicht hindert der Druck der entstehenden Kohlensäure die weitere Abspaltung.

Ferner wurde noch die Säure mit Schwefelammonium reducirt und die entstandene Amidosalicylsäure analysirt.

Analyse des salzsauren Salzes:

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_3\begin{matrix}COOH\\OH\\NH_2\end{matrix}$. HCl:
Cl	18,22	18,41 %.

Die Darstellung der Brenzkatechincarbonsäure nach dem Griess'schen Verfahren gelang aber nicht.

Darstellung der Metanitroparaoxybenzoësäure.

100 Grm. p-Oxybenzoësäure und 200 Grm. Nitrit werden mit 200 Grm. Wasser gemischt. Hierzu giebt man 1 Lit. Schwefelsäure, spec. Gew. 1,52, von ca. 40° und erhitzt langsam auf dem Wasserbade. Da die Para-Stelle schon besetzt ist, ist die Entstehung einer isomeren Säure nicht zu fürchten. Man kann deshalb zur Zerlegung auch kalte Schwefelsäure nehmen und einen Tag lang stehen lassen, ohne zu erwärmen. Die Ausbeute ist ziemlich die gleiche wie bei dem oben geschilderten Verfahren, nämlich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ca. 120% (theoretische Ausbeute 132% der angewandten Oxybenzoësäure) wobei die in den Mutterlaugen gelösten Mengen von ca. 8 Grm. nicht berücksichtigt sind. Im Rohr mit Salzsäure auf 150° erhitzt, hatte sich kein o-Nitrophenol gebildet.

Gefunden:		Ber. für $C_6H_3 \begin{matrix} COO \\ O \\ NO_2 \end{matrix}$ Ba:
BaO	45,7	45,8 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 185°. Filtrirt man nach dem Zusatz des Nitrites und kalter Schwefelsäure die Oxybenzoësäure ab und untersucht dieselbe, so zeigt sich, dass sich noch keine Spur Nitroverbindung gebildet hat. Giebt man dagegen das Nitrit zur Schwefelsäure, dann die Oxybenzoësäure, und erwärmt, so erhält man die Nitrosäure in guter Ausbeute. Da hiernach wahrscheinlich war, dass die nitrosen Dämpfe erst sich mit der Schwefelsäure und dann erst mit der Oxybenzoësäure verbinden, wurden folgende Versuche angestellt.

4 Grm. p-Oxybenzoësäure wurden mit 6 Grm. Nitrosylschwefelsäure gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieben 3 Grm. Nitrooxybenzoësäure vom Schmelzp. 188°. Schwefel war nicht in der Substanz enthalten.

Ganz das gleiche Ergebniss hatte ein Versuch, bei welchem die Oxybenzoësäure mit etwas Wasser vermischt, und dann

die Nitrosylschwefelsäure zugesetzt wurde. Phenol konnte aber auf diese Weise nicht nitrirt werden.

Aus dieser Nitrosäure lässt sich leicht die Amidosäure darstellen. Jede der zur Reduction gebräuchlichen Methoden giebt gute Ausbeuten. Die bequemste ist folgende. Man reducirt in Salzsäure mit Zinn, filtrirt das Zinndoppelsalz ab, löst es in kochendem Wasser, filtrirt wieder, setzt Schwefelsäure zu und lässt dann erkalten. Da das saure Salz sehr leicht, das neutrale aber ziemlich schwer löslich ist, darf man nicht zu viel Säure nehmen. Die Verbindung scheidet sich in langen, dünnen, weissen Nadeln ab.

Die Analyse dieser Nadeln ergab 8,2% S,

berechnet für $\left(C_6H_3\begin{matrix}COOH\\OH\\NH_2\end{matrix}\right)_2 H_2SO_4$: 7,9% S.

Die freie Säure färbt sich rasch an der Luft. Sie giebt mit Eisenchlorid blaue Färbung, während die Verbindungen mit Schwefelsäure oder Salzsäure rothe Färbung geben.

Um zur Protokatechusäure zu gelangen, wurde diazirt, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Es hatte sich weder die gesuchte Säure, noch Brenzkatechin gebildet.

Dresden, Organ.-Laborat. des Polytechnikums.

Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend;

von

R. Schneider.

Die Verhandlungen über das Atomgewicht des Wismuths, die, nachdem die früher (1851) von mir bestimmte Zahl 208 (für O = 16) durch die neueren Untersuchungen von Marignac (1883) bestätigt worden und damit zugleich die Unrichtigkeit der von Dumas aufgestellten Zahl 210 dargethan war, zu einem gewissen Abschluss gelangt zu sein schienen, sind durch

eine kürzlich veröffentlichte beachtenswerthe Arbeit des Hrn. Classen[1]) von Neuem aufgenommen worden.

An der Discussion der Frage nach der wahren Grösse des Wismuthatoms seit lange betheiligt, finde ich mich umsomehr berufen, die Arbeit des Hrn. Classen einer näheren Besprechung zu unterziehen, als dieselbe zu Ergebnissen geführt hat, die — ihre Richtigkeit angenommen — geeignet sein würden, die von mir und von Marignac übereinstimmend gefundene Zahl im Lichte der Ungenauigkeit erscheinen zu lassen.

Ohne auf den physikalischen Theil der Arbeit näher einzugehen, beschränke ich mich auf einige Bemerkungen über das, was mir unter chemischem Gesichtspunkte besonderer Beachtung werth erscheint.

Bei Versuchen, die im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen angestellt wurden und bei denen es sich darum handelte, den Einfluss der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von (theils langsam erkalteten, theils durch Abschrecken gehärteten) Wismuthstäbchen zu bestimmen, wurden bei Benutzung verschiedener Wismuthsorten, die als angeblich chemisch rein bezogen waren, stark von einander abweichende Werthe beobachtet. Die Vermuthung, dass diese Abweichungen durch Verunreinigungen des Wismuths bedingt sein möchten, fand sich bei der chemischen und spectralanalytischen Untersuchung der angewandten Wismuthsorten vollkommen bestätigt: es konnte neben Spuren von Kupfer und Eisen in allen Sorten *Blei* in wechselnden Mengen nachgewiesen werden.

In Folge dessen hat Hr. Classen auf verschiedenen, z. Th. sehr mühsamen Wegen versucht, ein wirklich *chemisch-reines* Wismuth darzustellen.

Bei dem ersten Verfahren wurde das reinste Handelswismuth auf geeignete Weise in salzsaure Lösung übergeführt, aus dieser (nachdem durch Alkohol der grössere Theil des Bleis daraus abgeschieden war) durch Wasser Oxychlorid gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen wieder in Salz-

[1]) Ber. **1890**, S. 938.

säure gelöst, wieder gefällt und so fort bis zu *zwölfmaliger* Wiederholung dieser Procedur. In ähnlicher Weise wurde die salzsaure Lösung des letztgefällten Oxychlorids *dreimal* hintereinander (nach jedesmaligem Auswaschen und Wiederauflösen des Niederschlages) mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, der letzte Niederschlag in Oxychlorid übergeführt und dies endlich durch Schmelzen mit Cyankalium im Porzellantiegel reducirt.

Trotz dieses umständlichen Reinigungsverfahrens zeigte sich das erhaltene Wismuth bei der spectralanalytischen Prüfung immer noch *bleihaltig*.

Zu demselben Ergebniss führte ein zweites Verfahren, bei welchem von basischem Wismuthnitrat (unter der Bezeichnung „purissimum" von der Marquart'schen Fabrik in Bonn bezogen) ausgegangen, übrigens aber ganz ebenso wie oben verfahren wurde.

Auch als die salpetersaure Lösung desselben basischen Wismuthnitrats der fractionirten Fällung durch Wasser unterworfen wurde, liess sich in sämmtlichen Fällungen auf spectralanalytischem Wege *Blei* nachweisen.

Endlich ist es Hrn. Classen gelungen, auf elektrolytischem Wege *völlig reines* Wismuth darzustellen. In Bezug auf das Detail des dabei angewandten Verfahrens muss auf die Original-Abhandlung verwiesen werden; an dieser Stelle mögen die folgenden kurzen Angaben genügen.

Durch die Auflösung des nach dem obigen Verfahren gereinigten, aber noch bleihaltigen Wismuths in reiner Salpetersäure wurde, nachdem als positive Elektrode eine Platinschale, als negative Elektrode ein Platinconus in geeigneter Weise eingebracht war, der durch Einschaltung eines Widerstandes regulirte Strom von zwei Accumulatoren geleitet. Während sich auf der Platinschale wismuthhaltiges Bleisuperoxyd fest ansetzte, schied sich auf dem Platinconus das Wismuth ab und zwar im dichten, krystallinischen Zustande. Das vom Platinconus losgelöste Metall wurde mit Alkohol ausgewaschen und unter Cyankalium zu compacten Massen zusammengeschmolzen.

Das auf diese Weise dargestellte Wismuth wurde bei der spectralanalytischen Untersuchung *völlig rein* befunden.

Es gebührt hiernach Hrn. Classen das nicht geringe Verdienst, gezeigt zu haben, dass alle bisher zur Reindarstellung von Wismuth angewandten Methoden — wenigstens alle diejenigen, die für die Darstellung im grösseren Maassstabe überhaupt in Betracht kommen — nicht mit völliger Sicherheit zum Ziele führen, dass dagegen das auf elektrolytischem Wege abgeschiedene Metall sich im strengsten Sinne des Wortes als *chemisch rein* erweist.

Bevor nun auf die eigentliche Atomgewichts-Bestimmung, die Hr. Classen mit dem nach seiner Methode dargestellten reinen Wismuth ausgeführt hat, näher eingegangen wird, mögen einige Bemerkungen Platz greifen über die Beurtheilung, die er den früheren Arbeiten über denselben Gegenstaud hat widerfahren lassen.

Was Hr. Classen (a. a. O. S. 946 u. 947) über die von Dumas ausgeführte Atomgewichts-Bestimmung gesagt hat, ist weder neu, noch entspricht es genau den Thatsachen. Ich verweise Hrn. Classen auf meine diesen Gegenstand betreffende Abhandlung aus dem Jahre 1884[1]), worin sich (S. 240 bis 243) eine — wie ich glaube — gründliche und erschöpfende Besprechung der Dumas'schen Versuche verzeichnet findet und worin namentlich die Wahl eines stark hygroskopischen Chlorides für den Zweck der Atomgewichtsbestimmung als ein schwerer Missgriff gekennzeichnet worden ist.

Wenn Hr. Classen nach Anführung der von Dumas mitgetheilten Versuchszahlen sagt:

„Dumas acceptirt von diesen neun Versuchen nur die beiden letzten und nimmt die Zahl 210,0 als richtig an!“

so deckt sich dieser Ausspruch nicht genau mit dem wahren Sachverhalt, dieser ist vielmehr der folgende:

Dumas hat die bei den *beiden ersten* Versuchen erhaltenen Zahlen verworfen, da das in diesen Fällen benutzte Chlorwismuth sich beim Erhitzen braun färbte. Bei den vier nächsten Versuchen (3—6), mit farblosem Chlorid angestellt, erhielt er als Mittel die Zahl 210,57, bei den *drei letzten* (7—9) dagegen als Mittel 210,07.

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 237.

Da nun zu diesen *drei letzten* Versuchen (die zugleich die bestgelungenen waren) die dritte, anscheinend reinste Fraction des Chlorides gedient hatte, — da ferner wegen eines wahrscheinlichen (von Dumas selbst zugegebenen) Verlustes an Chlor die niedrigste der gefundenen Zahlen die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben schien, so hat sich Dumas schliesslich für die Zahl 210 entschieden.

Diese Wahl entbehrt demnach, wenn sie auch nicht ganz frei von Willkür ist, doch nicht aller und jeder Begründung.

Auch mit der Art und Weise, wie Hr. Classen an der Arbeit von Marignac über das Atomgewicht des Wismuths Kritik geübt hat, kann man sich nicht wohl einverstanden erklären.

Es muss gewiss zugegeben werden, dass es weit schwieriger ist, bei der Umwandlung des Wismuthoxyds in Wismuthsulfat als bei der des Metalls in Oxyd zu genauen und übereinstimmenden Resultaten zu gelangen und dass das Gelingen des Versuches im ersteren Falle mehr als im letzteren von der Geschicklichkeit und Uebung des Operirenden abhängig ist. Wenn aber der Operirende Marignac heisst, — ein Mann, dem Alle, die sich mit Atomgewichts-Bestimmungen beschäftigt haben, einstimmig das Attribut der höchsten Meisterschaft auf diesem Gebiete zuerkennen, — ein Mann, dessen älteren Arbeiten über Atomgewichte schon Berzelius seiner Zeit reiches Lob gespendet hat: dann sollte doch über Versuche, die solcher Hand entstammen, nicht so kurzweg abgesprochen und abgeurtheilt werden, wie im vorliegenden Fall leider geschehen ist.

Niemandem, der die Original-Abhandlung[1]) von Marignac genau gelesen hat, wird es entgangen sein, dass gerade diejenigen seiner Versuche, die hier in Rede stehen, von allen den Cautelen umgeben waren, die sonst wohl ein genaues Resultat zu verbürgen pflegen. Der Zusatz von Schwefelsäure zur Auflösung des Wismuthoxyds in Salpetersäure erfolgte aus einer graduirten Röhre, um den Ueberschuss auf ein möglichst geringes Maass zu beschränken; die Lösung wurde bei gelinder

[1]) Archives des sciences Phys. et nat. [3] **10**, 5 ff.

Wärme vorsichtig zur Trockne verdampft, der Rückstand aber in einer besonderen Abzugsvorrichtung erhitzt, in welcher der Tiegel so weit entfernt[1]) von der Wärmequelle aufgestellt war, dass ohne jede Gefahr einer Zersetzung des Wismuthsulfats die freie Schwefelsäure vollständig verflüchtigt werden konnte. Um endlich Spuren von unzersetzt gebliebenem Nitrat zu beseitigen, wurde das gewogene Sulfat ein oder einige Male mit etwas verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet und bei derselben Temperatur wie zuvor wieder zur Trockne gebracht, bis das Gewicht constant blieb.

Hr. Classen referirt über dies Verfahren mit folgenden kurzen Worten:

„Marignac löste Wismuthoxyd in Salpetersäure und verdampfte zur Trockne.[2]) Zur Entfernung der freien Schwefelsäure wurde der Rückstand mässig erhitzt, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr sichtbar waren."

Er fügt hinzu, dass es ihm nicht gelungen sei, nach diesem Verfahren übereinstimmende Resultate zu erhalten (die von ihm gefundenen Werthe schwankten zwischen 207,62 und 210,96) und er findet sich in seinem abfälligen Urtheil über Marignac's Verfahren bestärkt durch eine neuere Angabe von G. H. Bailey[3]), wonach das Wismuthsulfat die freie Schwefelsäure erst bei 405° ganz abgiebt, aber schon bei 418° einen Verlust an gebundener Schwefelsäure erleidet, — eine Angabe, die übrigens noch der Bestätigung zu bedürfen scheint.

Zu dieser ablehnenden Kritik, durch die, falls sie begründet wäre, die Zuverlässigkeit der Versuche von Marignac völlig in Frage gestellt sein würde, stehen die Worte, mit denen Marignac selbst seine bezüglichen Versuche begleitet hat, in einem auffallenden Gegensatz. Dieselben lauten:

„Je m'attendais à éprouver de grandes difficultés dans l'expulsion complète de l'acid sulfurique par l'évaporation, sans qu'il y eût décomposition du sulfate de bismuth. J'ai été surpris, au contraire, de la facilité avec laquelle on arrive à

[1]) Marignac hat diese Entfernung, in der sich der Tiegel über der Flamme befand, genau angegeben.

[2]) Der Zusatz von Schwefelsäure vor dem Abdampfen der Lösung ist gar nicht erwähnt worden.

[3]) Journ. chem. soc. 1887, S. 676.; auch Ber. 1888, Referate, S. 38.

ce resultat, même lorsqu'on ne dispose pas d'une étuve à température constante."[1])

Da ist, wie man sieht, mit keinem Worte die Rede von Schwierigkeiten, die sich der Ausführung der Versuche entgegengestellt hätten oder von Unsicherheiten, welche Zweifel an der Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen hätten erwecken können.

Berücksichtigt man nun ferner, dass Marignac nach diesem Verfahren in 6 Versuchen sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten hat (die gefundenen Zahlen schwanken zwischen 207,94 und 208,36), so kommt man zu dem Schluss, dass es um die Genauigkeit dieses Verfahrens doch nicht so übel bestellt sein kann, wie es nach den Angaben des Hrn. Classen scheinen möchte.

Es steht hier also Versuch gegen Versuch, — Autorität gegen Autorität. Ich bin nicht zweifelhaft darüber, für welche Seite sich die Mehrzahl der Chemiker, denen über Untersuchungen der fraglichen Art ein Urtheil zusteht, entscheiden wird.

Einen weiteren Einwand gegen die Genauigkeit der von Marignac und mir gefundenen Zahl (208) hat Hr. Classen unter dem Hinweis darauf erhoben, dass das von uns benutzte Wismuth nicht chemisch rein, sondern *bleihaltig* gewesen sei.

Es war bisher die allgemeine Ansicht, dass wenn aus einer wenig Blei enthaltenden Lösung von Wismuth in Salpetersäure durch Wasser basisches Wismuthnitrat gefällt wird, das Blei in der sauren Lauge gelöst bleibe. Für den grössten Theil dieses Metalles trifft dies auch gewiss zu, doch gehen, wie Hr. Classen (s. oben) nachgewiesen hat, kleine Mengen desselben in den Niederschlag von basischem Wismuthnitrat

---

[1]) Mit diesen Beobachtungen stimmen die älteren Angaben von Berzelius u. Lagerhjelm (Schweigg. Journ. 17, 416) sehr gut überein; Berzelius u. Lagerhjelm haben ausdrücklich bemerkt, dass der Unterschied zwischen der Temperatur, bei der das Wismuthsulfat Schwefelsäure verlor und derjenigen, bis zu der das Salz behufs Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt werden musste, zu gross gewesen sei, als dass die Bestimmung (des Sulfats) nicht hätte mit Genauigkeit ausgeführt werden können.

mit über und können auch durch wiederholtes Lösen und Fällen desselben nicht vollständig daraus entfernt werden.

Da ich mich nun behufs der Reinigung des von mir zur Atomgewichts-Bestimmung benutzten Wismuths u. A. auch der Fällung desselben als basisches Wismuthnitrat bedient habe, so kann die Möglichkeit, dass das zu den einzelnen Versuchen benutzte Metall Spuren von Blei enthalten habe, nicht als völlig ausgeschlossen betrachtet werden. Das Gleiche dürfte aus gleichem Grunde für das von Marignac angewandte Metall, resp. Oxyd gelten.

Wie bereitwillig dies nun auch zugegeben wird, so muss doch bemerkt werden, dass Hr. Classen den Einfluss, den ein sehr geringer Gehalt an Blei in dem zur Atomgewichts-Bestimmung benutzten Wismuth auf das Resultat auszuüben vermag, bei Weitem überschätzt zu haben scheint. Dieser Einfluss ist in der That ein relativ sehr geringer, was wesentlich dadurch bedingt ist, dass die Atomgewichte des Bleis und des Wismuths sich sehr nahe liegen und nur um etwa eine Wasserstoffeinheit von einander abweichen.

Eine einfache Rechnung ergiebt, dass, selbst wenn das von mir benutzte Wismuth *ein halbes Proc. Blei* enthalten hätte, das Atomgewicht dadurch nur um 0,3 (also auf 208,3), bei einem Gehalte von *ein viertel Proc. Blei* also nur auf 208,15 hinaufgerückt worden sein würde. Ebenso würde ein Gehalt von *ein viertel Proc. Bleioxyd* in dem von Marignac benutzten Wismuthoxyd das Atomgewicht nur um nahezu 0,17 erhöht haben. Diese Zahlen liegen aber innerhalb der von Marignac und mir gefundenen Werthe[1]) und sie erheben sich folglich nicht über die Grenzen der durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingten Schwankungen.

Nun wird, denke ich, Hr. Classen wohl weder Marignac noch mir zutrauen, dass wir einen Bleigehalt von $^1/_4$—$^1/_2$ % in dem von uns benutzten Wismuth übersehen haben sollten. So mangelhaft und unscharf waren denn doch auch schon vor 40 Jahren unsere analytischen Methoden nicht mehr, dass sich

[1]) Werden der 2. und 4. meiner Versuche als diejenigen, deren Ergebniss sich vom Mittel am Weitesten entfernt, eliminirt, so schwanken die von mir und Marignac (in je sechs Versuchen) gefundenen Zahlen zwischen 207,75 und 208,36 (Mittel 208,07).

Bleimengen von solchem Betrage der Beobachtung hätten entziehen können.

War also in dem von uns benutzten Wismuth wirklich Blei enthalten, so können es nur die Spuren gewesen sein, die sich wohl auf spectralanalytischem Wege zur Anschauung bringen, durch die gewöhnlichen Reagentien aber nicht mehr sicher nachweisen lassen, — Mengen folglich, deren Einfluss auf die Atomgewichts-Bestimmung als ein völlig verschwindender angesehen werden darf.

Ausserdem hätten wir, wäre in dem von uns benutzten Metall eine bemerkenswerthe Menge von Blei enthalten gewesen, das Atomgewicht offenbar zu hoch und jedenfalls höher finden müssen als Hr. Classen; das Gegentheil liegt vor: wir haben dasselbe übereinstimmend um etwa 0,9, also um fast eine ganze Wasserstoffeinheit *niedriger* gefunden als er.

Nach diesem Allen wird man sagen dürfen: Wenn Herr Classen geglaubt hat, *lediglich* auf Grund der Spuren von Blei, die in dem von Marignac und mir benutzten Wismuth möglicherweise enthalten gewesen sind, auf die Ungenauigkeit unserer Zahl schliessen zu dürfen, so kann dieser Schluss als ein berechtigter und hinreichend begründeter nicht anerkannt werden.

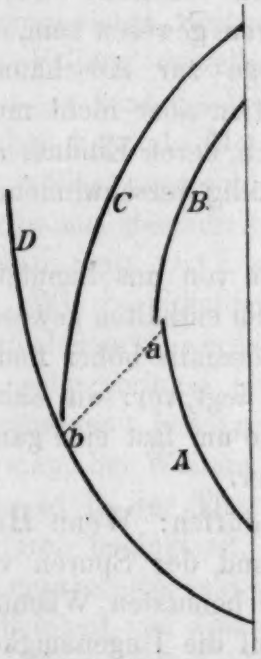
Der von Hrn. Classen bei seinen eigenen Bestimmungen[1]) benutzte Apparat hat vor dem, dessen ich mich bedient habe, unbestritten den Vorzug grösserer Einfachheit voraus. Ob derselbe indess mit gleicher Sicherheit functionirt habe wie dieser und ob er für die Genauigkeit der damit erzielten Resultate gleiche Gewähr geboten habe, kann nach meinem Dafürhalten als völlig zweifellos nicht angesehen werden.

Denkt man sich nämlich das System von (vier) Platinschalen, dessen sich Hr. Classen bei der Auflösung des

---

[1]) Nur beiläufig mag darauf hingewiesen sein, dass die zu diesen Bestimmungen verwandten Substanzmengen (19,8008 Grm. bis 36,5195 Grm.) ungewöhnlich hoch gegriffen erscheinen und dass sie nicht innerhalb so weiter Grenzen variirt worden sind, wie sonst wohl bei Atomgewichts-Bestimmungen aus gutem Grunde zu geschehen pflegt. Vergl. Dumas, Ann. chim. phys. [3] 55, 135.

Wismuths bedient hat, so zusammengestellt, wie es bei Beginn jedes einzelnen Versuches der Fall gewesen sein muss und denkt man sich durch diese Vorrichtung einen verticalen Durchschnitt geführt, so erscheint dieser in der Randschicht — und um diese allein handelt es sich hier — etwa so, wie in der nebenstehenden Figur (unter genauer Einhaltung der von Hrn. Classen für die einzelnen Platinschalen angegebenen Dimensionen) anzudeuten versucht worden ist. *A* bedeutet die Schale, in der das Wismuth gelöst wurde, *B* die darauf gesetzte Schale mit wenig übergreifendem Rande, *C* die über beide übergestülpte und *D* die äussere grösste Schale.



Hieraus ist ohne Weiteres ersichtlich, dass die bei der Auflösung des Wismuths auftretenden Gase und Dämpfe nur den Weg vom oberen Rande der Schale *A* bis zum unteren Rande der Schale *C* zurückzulegen hatten, um nach Passirung des letzteren ins Freie zu entweichen. Dieser Weg, in der Figur (für eine bestimmte Richtung) durch die punktirte Linie *ab* angedeutet, kann aber kaum 2 Cm. betragen haben. Sollte bei der Kürze dieses (wenn auch nicht in gerader Richtung durchlaufenen) Weges jede Gefahr eines Verlustes völlig ausgeschlossen gewesen sein? Mag es in Folge der Anwendung einer verdünnten Salpetersäure bei der Auflösung des Wismuths zu einer stürmischen Gasentwicklung immerhin nicht gekommen sein: das entwickelte Gas musste denn doch einmal auf den angedeuteten Wegen entweichen und das Volumen von Stickstoffoxyd, das durch etwa 30 Grm. Wismuth aus der Salpetersäure entwickelt wird, darf denn doch wohl als ein recht ansehnliches bezeichnet werden.

Aehnliche Bedenken drängen sich auf, wenn man beachtet, dass Hr. Classen, um die letzten Reste von Salpetersäure zu entfernen, die Wismuthlösung in einer nur mit einem Platindeckel bedeckten Schale zunächst längere Zeit in einem Luftbade auf 90° — 100°, später den Rückstand in derselben

Vorrichtung allmählich auf 250° (wobei Untersalpetersäure aufzutreten begann) und endlich behufs vollständiger Zersetzung des Nitrats noch stärker erhitzt hat. Ob es selbst bei grosser Vorsicht möglich war, diese Manipulationen ohne jeden — wenn auch nur geringen — Verlust auszuführen, kann, wie ich glaube, nicht als völlig erwiesen gelten.

Sollten die hier geäusserten Bedenken etwa übertrieben oder gesucht erscheinen, so erinnere ich daran, dass in dem Apparate, dessen ich mich zum Abdampfen der Wismuthlösung und zur Zersetzung des Rückstandes bedient habe[1]), obgleich die Flüssigkeit stets weit unter dem Siedepunkte gehalten wurde, dennoch Spuren von Wismuth in den mit salpetersäurehaltigem Wasser beschickten Kaliapparat gelangt waren, der — und zwar in einer etwa 40 Cm. betragenden Entfernung vom Abdampfkölbchen — zwischen der gekühlten Retorte und dem Aspirator eingeschaltet worden war. — Angesichts solcher Thatsachen werden die oben angedeuteten Bedenken nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen.

Es erübrigt zunächst noch, einige Worte hinzuzufügen über die Correction der beobachteten Versuchszahlen auf den luftleeren Raum, die Hr. Classen vorzunehmen für angezeigt gehalten hat.

Da die Differenz zwischen Maximum und Minimum der von ihm in 9 Versuchen gefundenen Atomgewichtszahlen (209,088—208,817) nahezu 0,27 beträgt, die Correction auf den luftleeren Raum dagegen nur eine Herabminderung des Atomgewichts um 0,02 bedingt, so ist der eigentliche Nutzen dieser Correction schlechterdings nicht einzusehen.

Bezüglich der Berechnung derselben hat Hr. Classen auf einen Passus aus der verdienstvollen Arbeit von Seubert[2]) über das Atomgewicht des Platins verwiesen. Hätte er doch auch die am Ende dieses Passus (S. 35) verzeichneten Worte beherzigt, in denen Seubert selbst sich über die Werthlosigkeit jener Correction offen geäussert hat und zwar unter Hinweis auf den denkwürdigen Ausspruch von Berzelius[3]) aus dem Jahre 1843, — einen Ausspruch, der gar nicht oft und

[1]) Pogg. Ann. 82, 307—309.
[2]) Ann. Chem. 207, 1—50. [3]) Das. 46, 248.

nicht laut genug wiederholt werden kann: „So lange Beobachtungsfehler grösser sind als eine solche Correction, heisst ihre Anwendung Mücken abseihen und Kameele verschlucken."

Nicht minder werthlos als die Correction der directen Versuchsergebnisse auf den luftleeren Raum erscheint die von Hrn. Classen ausgeführte Berechnung der Atomgewichtszahl auf vier oder wohl gar auf fünf Decimalen.

Es ist in hohem Grade befremdlich, dass ein unter keinem Gesichtspunkte zu rechtfertigender Missbrauch, obgleich wiederholt und zwar von berufenster Seite lauter Einspruch dagegen erhoben worden ist, bis auf den heutigen Tag fortbesteht: ich meine den Missbrauch, den einst Erdmann[1]) sehr treffend bezeichnet hat als „das geradezu Sinnlose und Verwerfliche der Decimalenreihen, welche man hier und da, nach einem alten Herkommen, den Atomzahlen anzuhängen pflegt."

Schon früher[2]) hatte sich derselbe Chemiker gemeinschaftlich mit Marchand über denselben Gegenstand folgendermassen geäussert:

„Die Zahl, welche das Atomgewicht ausdrückt, muss zugleich die Grenzen bezeichnen, innerhalb welcher die Versuche noch Sicherheit gewähren. Diese Grenze durch eine Reihe von Decimalen zu überschreiten, ist offenbar Willkür und eine nachtheilige Willkür, insofern sie über die erreichte und überhaupt erreichbare Genauigkeit eine irrige Vorstellung herbeizuführen geeignet ist."

In ganz ähnlichem Sinne hat sich Strecker[3]) ausgesprochen. Nachdem er es mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler und die constanten Fehler der Methoden als wahrscheinlich bezeichnet hat, dass das Atomgewicht keines einzigen Körpers bis auf $^1/_{10000}$ genau aus den Versuchen abzuleiten sein dürfte, heisst es:

„Berechnet man daher die Atomgewichte der Grundstoffe auf Zehntausendstel ihres Werthes, so ist wenigstens die letzte Stelle schon rein zufällig und dürfte als die äusserste Grenze

---

[1]) Dies. Journ. 55, 199. [2]) Das. 33, 5.

[3]) Vergl. dessen vortrefflichen Artikel „Atomgewichte" Handw. d. Chem., 2. Aufl. 2, 1. S. 470 u. 471.

angesehen werden, bis zu welcher man vernünftiger Weise jetzt gehen kann."

Die hier dargelegten Grundsätze verdienen, wie mir scheint, auch heute noch volle Beherzigung. Zwar sind unsere Methoden im Laufe der Zeit genauer, unsere Beobachtungsmittel schärfer geworden, aber unsere Arbeit ist nach wie vor mit Fehlern behaftet, die keine Geschicklichkeit sicher zu umgehen, keine Sorgfalt gänzlich zu vermeiden vermag. Bleiben wir dessen eingedenk und gehen wir bei der Berechnung unserer Versuche nicht weiter, als bis wohin wir die Genauigkeit derselben mit einiger Sicherheit zu verbürgen vermögen.

Ich komme zum Schluss. Bei aller Anerkennung der von Hrn. Classen auf seine Versuche unzweifelhaft verwendeten Mühe und Sorgfalt habe ich bei der gewissenhaftesten Prüfung des Für und Wider nicht die Ueberzeugung gewinnen können, dass die von ihm gefundene Zahl 208,90 (für O = 16) der Wahrheit näher liegt als der von mir und von Marignac (als Mittel aus zusammen 12 Versuchen) beobachtete Werth 208,07, wofür bei der Höhe, in der das Atomgewicht des Wismuths liegt, unbedenklich die runde Zahl 208 gesetzt werden kann.

Berlin, im October 1890.

Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure;

von

L. Lederer.

Vor Kurzem veröffentlichte ich in diesem Journal[1]) eine neue Synthese von Indigo.

In dem letzten Hefte der Berichte macht K. Heumann von der gleichen Synthese Mittheilung und bemerkt in einer Fussnote (S. 3045), dass die deutsche Patentanmeldung am 11. Juli dieses Jahres öffentlich ausgelegt worden sei.

[1]) Bd. 42, 383.

Da ich annehmen muss, dass Hr. Heumann diese Bemerkung nicht ohne gewisse Absicht beigefügt hat, so möchte ich hierzu folgendes anführen:

Das von mir gefundene Verfahren zur Darstellung von Indigo aus Anilidoessigsäure wurde bereits im November vorigen Jahres von der Firma C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof erworben. Rein geschäftliche Gründe liessen dieselbe von einer Patentanmeldung vorläufig Abstand nehmen.

Während meiner Abwesenheit von Waldhof erhielt ich durch einen Mitarbeiter die kurze briefliche Mittheilung, dass eine von K. Heumann eingereichte Patentanmeldung zur Darstellung von Indigo aus Phenylglycocoll ausgelegt sei. Diese Mittheilung veranlasste die Veröffentlichung meiner Arbeit, ohne dass ich von besagter Anmeldung nähere Kenntniss hatte. Letzteres ist um so erklärlicher, wenn ich bemerke, dass ich am 18. Juli von hier abreiste, die Heumann'sche Patentanmeldung erst am 17. Juli ausgelegt wurde, also **nicht**, wie Hr. Heumann angiebt, am 11. Juli.

Am Schlusse seiner Abhandlung schreibt Hr. Heumann, dass er sich die wissenschaftliche Untersuchung des erschlossenen Gebietes vorbehalten möchte. Bei der grossen technischen Wichtigkeit der Indigosynthesen wird es Hr. Heumann begreiflich finden, wenn ich **nicht** auf dieses Gebiet verzichte, sondern in der eingeschlagenen Richtung weiter arbeiten werde.

Waldhof-Mannheim, 30. Oktober 1890.

Nachschrift.

Herr Heumann wendet sich im letzten Hefte dieses Journals (S. 520) gegen die von mir veröffentlichte Indigosynthese.[1]) Was den ersten Theil seiner Polemik betrifft, so dürfte derselbe durch obige Erwiderung genügend klar gelegt sein, wie auch die „besonderen Umstände", die mich zur Veröffentlichung meiner Untersuchung veranlassten.

In dem zweiten Theile ergeht sich Hr. Heumann in kritischen Bemerkungen über meine Annahme, dass bei der

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 383.

Schmelze von Anilidoessigsäure mit Natriumhydroxyd direct Indigo entstehe. Hr. Heumann schreibt: „Nach seiner (Lederer's) Angabe soll sich direct in der (mehrere hundert Grad heissen) Alkalischmelze Indigo (!) bilden, welcher bei Zusatz von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werde".

Hr. Heumann glaubt (vergl. Ber. 23, 3044), dass in der Schmelze sich Pseudindoxyl, resp. das Natriumsalz des Indoxyls bilde, theilt also diesen Verbindungen eine grössere Beständigkeit zu, als dem Indigo, ohne jedoch Thatsachen dafür anzuführen. Ein einfaches Experiment dürfte vielleicht einen weiteren Punkt für meine Auffassung erbringen: Wird eine geringe Menge von Indigotin mit Natriumhydroxyd im Reagensrohr erhitzt, so färbt sich die Schmelze erst gelb, um dann eine orangerothe Farbe anzunehmen; es treten also ganz dieselben Farbenerscheinungen auf, wie sie sich bei der Schmelze von Phenylglycin mit Aetznatron zeigen. Ist das Indigotin vollständig von dem geschmolzenen Alkali gelöst, so wird das Erhitzen sofort unterbrochen. Beim Lösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure scheidet sich sogleich Indigo ab. Die Ausführung dieses Versuches benöthigt grosser Vorsicht, da sonst eine vollständige Veränderung des Indigos stattfindet, was ja auch Hr. Heumann (a. a. O.) bei der Phenylglycinschmelze beobachtete.

Nach der Anschauung des Hrn. Heumann über die Theorie der Phenylglycin-Indigosynthese wäre bei vorstehendem Versuche eine Sprengung des Indigomoleküles unter Bildung von Pseudindoxyl, resp. des Natriumsalzes des Indoxyls anzunehmen, eine Annahme, die vor meiner keinen anderen Vorzug hat, als den der Complicirung.

Waldhof-Mannheim, 22. Nov. 1890.

Ueber die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl;

von

R. Schmitt.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wanklyn[1]) gelang es, durch die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die von ihm dargestellte Doppelverbindung von Zinkäthyl-Natriumäthyl letzteres in propionsaures Natrium umzusetzen.

Ich habe nun in Gemeinschaft mit Hrn. Rucktäschel gefunden, dass sich auch Zinkäthyl direct in propionsaures Zink überführen lässt, sobald man auf dasselbe flüssiges Kohlendioxyd in einem Autoklaven bei 150°—160° einwirken lässt. Das Zinkäthyl verwandelt sich unter diesen Umständen in eine gelbliche, feste Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure destillirt ein Destillat liefert, welches sehr reichliche Mengen Propionsäure enthält.

Die Umsetzung verläuft nicht vollständig glatt nach der Gleichung:

$$Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2CO_2 = Zn\begin{matrix}OCOC_2H_5\\OCOC_2H_5\end{matrix};$$

es bildet sich vielmehr durch eine secundäre Umlagerung des propionsauren Zinks etwas Diäthylketon und Zinkcarbonat:

$$Zn\begin{matrix}OCOC_2H_5\\OCOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}CO + ZnCO_3.$$

Dieses Keton macht sich durch den specifisch ätherischen Geruch, der sich beim Oeffnen des Autoklaven verbreitet, bemerkbar. Zieht man das Reactionsprodukt mit Aether aus,

[1]) Ann. Chem. **107**, 125.

so lässt sich das Keton extrahiren und so gewinnen. Der Rückstand, der dann bleibt, besteht aus Zinkcarbonat und propionsaurem Zink.

Die Reaction verläuft auch in der beschriebenen Weise, wenn man den Autoklaven mit Zink und Jodäthyl beschickt und auf diese Ingredienzien zur Darstellung des Zinkäthyl flüssiges Kohlendioxyd bei 160°—180° wirken lässt.

Wir hoffen bald weiter über die Einwirkung von flüssigem Kohlendioxyd auf die Metallalkyle berichten zu können.

Dresden, November 1890.

Berichtigungen.

Bd. 40, S. 544 Zeile 16 v. ob. lies: Optische Axenebene (010), 1. Mittellinie *c*,
statt „ „ (001), 1. „ *a*.

„ 41, „ 429. Der Titel der Abhandlung von Jörgensen soll lauten: Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

„ 41, „ 431 Zeile 14 v. ob. ist nach „existiren“ „müssten“ einzuschalten.

„ 41, „ 432 „ 8 „ „ lies: Co_2 statt $Co_2 . NH_2$.

„ 41, „ 432 „ 10 „ „ „ Co_2 „ CO_2.

„ 42, „ 263 unten lies CO_2H statt OC_2H.

„ 42, „ 307 sind die Anfangsbuchstaben der 2 letzten Zeilen zu vertauschen.

„ 42, „ 321 Zeile 9 v. ob. lies zu statt zum.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1890.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **41** und **42**.

Sachregister.

Abwehr, zur A. (Stohmann) **41**, 574.

Aceton, über die Einwirk. von Natrium auf A. (Freer) **42**, 470. S. a. Ketone.

Acetonchloroform, Beitr. zur Kenntniss des A.s (Willgerodt und S. Schiff). Umwandlungen des festen A.s **41**, 515.

Acetonchloroformäther, Umwandlungen des A.s (Willgerodt u S. Schiff) **41**, 524.

Acetonitril, Benzoylderivat des A.s (E. von Meyer) **42**, 267.

Aetheräthylidenmilchsäure, (Willgerodt u. S. Schiff) **41**, 517.

Aethylsulfoncyaminsäure u. deren Salze (Hebenstreit) **41**, 114.

Alkaloïde, Beziehungen des Pyridins zu den A.n (Edinger) **41**, 341.

Amidophenole, Ueberführung der A. in Oxythiophenole (Leuckart) **41**, 192; Einw. des Phenylcyanates auf A. (Leuckart) **41**, 321.

o-Amidophenylhydrazine, Umwandlung der Alkyl-o-nitronitrosoaniline in Alkyl-o-A. (Hempel) **41**, 168; Acetylverbindungen der letzteren S. 172; Umwandlung des Acet-o-amidophenylmethylhydrazins in Phentriazin das. S. 174.

Ammelidoessigsäure (Krüger) **42**, 478.

Amine, Einw. des Phenylcyanates auf nitrosubstituirte aromatische A. (Leuckart) **41**, 321.

Ammoniumformiat, über die Einw. von A. auf Ketone (Leuckart) **41**, 330.

Anilide, Bildung von A.n, s. Phenylcyanat.

Anilin, Ueberführung des A.s u. seiner Homologen in die entsprechende Thiophenole (Leuckart) **41**, 186.

Anilsäuren, Hexamethylenderivat aus den A. (Nef) **42**, 174.

Anordnung der Atome, zur Kenntniss der räumlichen A. in stickstoffhaltigen Verbindungen (Willgerodt) **41**, 291.

Anthracen, Beiträge zur Kenntniss der Homologen des A.s (K. Elbs) **81**. 1; β-Methyla. das. S. 3; o-Dimethyla. das. S. 5; A.-o-dicarbonsäure das. S. 11; A.-m-dicarbonsäure das. S. 25; A.-p-dicarbonsäure das. S. 30; (1. 2. 4)-Trime-

thyla. das. S. 121; A.-tricarbonsäure S. 129; (1. 4. 2_1)-Trimethyla. S. 140; (1. 3. 3_1)-Trimethyla. S. 142; Naphta. S. 145; Allgemeines über das Verhalten der Homologen des A.s S. 151.
Anthrachinon, Beiträge zur Kenntniss der Homologen des A.s (K. Elbs) **41**, 1; β-Methyla. das. S. 4; o-Dimethyla das. S. 6; A.-o-dicarbonsäure das. S. 8; m-Dimethyla. das. S. 13; Reduction des letzteren S. 15; Bromirung des m-Dimethylanthracylens S. 19; A.-m-dicarbonsäure das. S. 21; p-Dimethyla. das. S. 27; A.-p-dicarbonsäure das. S. 29; (1. 2. 4)-Trimethyla. das. 122; Reduction des letzteren S. 124; Bromirung des Trimethylanthracylens S. 125; A.-tricarbonsäure S. 126; Nitrirung des Trimethyla.s S. 130; (1. 4. 2_1)-Trimethyla. S. 141; Oxydation des letzteren S. 141; (1. 3. 3_1)-Trimethyla. S. 143; A.-(1. 3. 3_1)-tricarbons. S. 144; Allgemeines über das Verhalten der Homologen des A.s S. 151.
Antimonit, Analyse von A. (Jannasch) **41**, 573.
Azimidobenzol, Aethyla. (Hempel) **41**, 165.
Azo-hydrazine, Methode zur Darstellung von A.n u. Polyazoverbindungen (Willgerodt). (Vorläufige Mittheilung) **41**, 563.

Benzaldehyd, über ein Produkt der Condensation von Cyanessigäther u. B. (Carrick) **42**, 159.
Benzidin, Ueberführung des B.s in Diphenyldisulfhydrat (Leuckart) **41**, 211.
Benzil, s. Ketone.
Benzochinon, die Constitution des B.s (Nef) **42**, 161.
Benzoïn, s. Ketone.
Benzol, über die Constitution des B.s (Claus) **42**, 260; über die Constitution des B.s u. des Naphtalins (Claus) **42**, 458.
Benzolsulfon-o-amidobenzamid, über B. u. dessen Anhydrid (Franke) **42**, 271.
Benzolsulfoncyaminsäure und deren Salze (Hebenstreit) **41**, 98 u. ff.
Benzoylcyamid (Buddéus) **42**, 83; Salze des B.s das. S. 90 u. ff.
Berichtigungen **42**, 569. S. a. Beiblatt.
Bromaluminium, über die Ursachen der Reaction von Chlor- u. B. (Gustavson) **42**, 501.
α-Bromchinolin, über α-B. (Claus u. Pollitz) **41**, 41.
β-Brompropionaldehyd, über β-B. (Lederer) **42**, 384.
β-Brompropionsäure, über β-B. (Lederer) **42**, 384.
Brucin, über B. (Berend u. Stoehr) **42**, 415.

Calorimetrische Untersuchungen (Stohmann) 21. Abhandl.: Ueber die Beziehungen der Wärmewerthe der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe **42**, 248. 22. Abhndl.: Ueber die Fette u. einige Fettsäuren (Stohmann u. Langbein) **42**, 361.
Carbaminsäureester, Bildung von C.n, s. Phenylcyanat.
Carbonylamidophenol, über einige Derivate aus der Reihe des C.s (Seidel) **42**, 445.
Carbonyl-o-amidophenol, Beitrag zur Kenntniss des C.s (von Chelmicki) **42**, 440.
Chinolin, Beziehungen des Pyridins zum Ch. (Edinger) **41**, 341; über gebromte Derivate des Ch.s (Claus u. Welter) **42**, 233.
Chloraluminium, über die Ursachen der Reaction von Chl. u. Bromaluminium (Gustavson) **42**, 501.
Chlorhydrin, Darstellung des Chl.s aus Diallylcarbinol (Reformatzky) **41**, 55; Darstellung des fünfwerthigen Alkohols aus dem Chl. das. S. 56.
Chlorhydroxyätherpropionsäure, Darstellung der Ch. aus Acetonchloroform (Willgerodt u. S. Schiff) **41**, 515.
Chlorisobuttersäuretrichlorid, Umwandlungen des Ch.s (Willgerodt u. S. Schiff) **41**, 523.
Chlortiglinsäureamid, Darstellung von Ch. (R. Otto u. Holst) **41**, 469.
Chrombasen, zur Constitution d. Chr. (Jörgensen) **41**, 429; **42**, 206.
Configurationen, s. Anordnung der Atome.
Constitutionsbestimmung, Bemerkungen zu der Abhandlung von Goldschmidt u. Meissler über

„Versuche zur C. tautomerer Verbindungen“ (A. Michael) **42**, 19.
Cyanessigäther, über ein Produkt der Condensation von C. u. Benzaldehyd (Carrick) **42**, 159.
Cyanuroessigsäure (Krüger) **42**, 489.

Diallyl, erstes Oxyd des vierwerthigen Alkohols aus D. (Reformatzky) **41**, 278.
Diallylcarbinol, über das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus D. (Reformatzky) **41**, 54; Darstellung des Chlorhydrins aus D. das. S. 55; Constitution des ersten Oxydes des fünfwerthigen Alkohols aus D. das. S. 63.
Diammonium, über die Halogenverbindungen des D.s (Curtius u. Schulz) **42**, 521.
Diastase, Studien über D. (Lintner u. Eckhardt) III. Abhandl. **41**, 91.
α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Anhydrid der α-D. (R. Otto u. Holst) **42**, 74.
Dichlor-α-naphtochinondichlorid, üb. D. (Claus) **41**, 285.
α-Dichlorpropionsäure, Darstellung der α-D. (R. Otto u. Holst) **41**, 460; Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Anhydrid der α-D. (R. Otto u. Holst) **42**, 77.
(4—6) Dichlor-m-Xylol, über die Ortsbestimmung des durch Chlorirung entstehenden (4—6) D.s u. über einige Derivate desselben (Claus u. Runschke) **42**, 110.
Dimethylacetylen, über das D. u. dessen Tetrabromid (Faworsky) **42**, 143.
β-Dimethylakrylsäure (Gorboff u. Kessler) **41**, 228.
Dimethylbernsteinsäure, zur Kenntniss des α-Dichlorsubstitutes der symmetrischen D. (R. Otto u. Holst) **41**, 460; Darstellung das. S. 461; Versuche der Ueberführung in eine geometrisch isomere Verbindung das. S. 467; Einw. von Ammoniak auf das Anhydrid das. S. 469; Ueberführung in die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure das. S. 471.
Di-β-naphtylen-ketonoxyd, über D. (Claus u. Ruppel) **41**, 48.
Dinaphtylmethan (Claus u. Ruppel) **41**, 53.
o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, über Derivate des o-p-D.s (Willgerodt u. Hermann) **42**, 126.
Dipyridyle, über methylirte D. (Heuser u. Stoehr) **42**, 429.
p-Dioxy-p-chinone, über die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf p-D. (Kehrmann u. Tiesler) **41**, 87.

Eukairit aus Argentinien (Fromme) **42**, 57.

Harnstoffe, Bildung substituirter H., s. Phenylcyanat.
Heptolacton (Amthor u. Müller) **42**, 393.
Hexamethylenderivate aus den Anilsäuren (Nef) **42**, 174.
Hydrazinhydrat, über H. (Curtius u. Schulz) **42**, 521.

Indigo, eine neue Synthese von I. (Lederer) **42**, 383; Synthese des I.s mittelst Phenylglycin (Heumann) das. S. 520; zur I.-Synthese aus Anilidoessigsäure (Lederer) **42**, 565.
α-Isobutylenpyridin, über α-I. (Stoehr) **42**, 420.

Jodoform, über die Einw. des Natriumisobutylats auf J. (Gorboff u. Kessler) **41**, 225.

Kalium-Thalliumsulfid, über das Verhalten des K.s gegen Wasserstoff u. über einige Eigenschaften dieser Verbindung (R. Schneider) **42**, 305.
Ketone, über die Einw. von Ammoniumformiat auf K. (Leuckart) **41**, 330; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen K. u. ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Claus) **41**, 396; Methyl-Tolyl-Keton das. S. 400; Methyl-o-Xylylketon das. S. 409; Methyl-m-Xylylketon das. S. 483;

Mesityl-Methylketon das. S. 504; Pseudocumyl-Methylketon das S. 509; p-Cymyl-Methylketon **42**, 508; Methylketone des Naphtalins das. S. 517.
Ketonsäuren, Beiträge zur Kenntniss der zwischen den K. u. Sulfoncarbonsäuren bestehenden Beziehungen (Rössing) **41**, 369.
Kieselsäure, üb. das Verhalten d. K. u. ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase (Hirschwald) **41**, 360.
Kobaltbasen, zur Constitution der K. (Jörgensen) **41**, 429; **42**, 206.
Kohlenwasserstoffe, Einw. des Phenylcyanates auf aromatische K. (Leuckart) **41**, 306.
Kyanalkine, zur Kenntniss der Entstehung von K.n (Schwarze) **42**, 1.

Leinölsäure, Untersuchung der L. (Reformatzky) **41**, 529.

Melidoessigsäure, über einige Derivate der M. (Krüger) **42**, 473.
Metalldiaminverbindungen, über M. (Jörgensen). Nachtrag zu den Aethylendiamin-Dichloropraseokobaltsalzen **41**, 440; Aethylendiamin-Dibromopraseokobaltsalze das. S. 442; Aethylendiamin-Dichlorovioleokobaltsalze das. S. 448; Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobaltsalze das. S. 453.
Metaxylol, über die Chlorirungsprodukte des M.s (Claus u. Burstert) **41**, 552.
α-Methyl-β-chlorkrotonsäure, Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die α-M. (Otto u. Holst) **41**, 471; Constitution der bei 55° schmelzenden α-M. das. 481.
Methylen-di-α-naphtylenoxyd (Claus u. Ruppel) **41**, 52.
Methylenjodid, Einwirkung von Natriumisobutylat auf M. (Gorboff u. Kessler) **41**, 254.
β-Methyl-δ-oxychinazolin, über Nitro- u. Chlorderivate des β-M.s (Dehoff) (Vorläufige Mittheilung) **41**, 368; **42**, 346.
α-Methyl-phentetrazin (Hempel) **41**, 76.
Mercaptane, eine neue Methode zur Darstellung aromatischer M. (Leuckart) **41**, 179; Ueberführung des Anilins u. seiner Homologen in die entsprechenden Thiophenole das. S. 186; Ueberführung der Amidophenole in Oxythiophenole das. 192; Ueberführung der Nitraniline in Nitrothiophenole, resp. Amidophenole das. S. 197; Ueberführung des Monoacetyl-p-phenylendiamins in p-Acetamidothiophenol, p-Acetamidophenyldisulfid, p-Amidophenyldisulfid u. in Dithiohydrochinon das. S. 202; Ueberführung des Dimethylparaphenylendiamins in Dimethylparaamidothiophenol das. S. 206; Ueberführung des Benzidins u. o-Tolidins in Diphenyl-, resp. o-Ditolyldisulfhydrat das. S. 211; Ueberführung des α- u. β-Naphtylamins, sowie der Naphtylaminsulfonsäuren in die entsprechenden M. das S. 216.
Monazit, der M. vom Ural (C. W. Blomstrand) **41**, 266.

Naphtalin, über die Constitution des N.s (Claus) **42**, 24; Entgegnung hierauf (Bamberger) **42**, 188; über die Constitution des Benzols u. des N.s (Claus) **42**, 458.
Naphtalinsulfoncyaminsäure u. deren Salze (Hebenstreit) **41**, 106.
Naphtanthracen (Elbs) **41**, 145.
Naphtoësäure, zur Kenntniss der N.n (Ekstrand). Derivate der β-N **42**, 273.
Naphtylamin, Ueberführung des α- u. β-N.s, sowie der N.-sulfonsäuren in die entsprechenden Mercaptane (Leuckart) **41**, 216.
Natrinmcyamid, über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf N. bei Gegenwart von Aethyläther (Buddéus) **42**, 82.
Natriumisobutylat, über die Einwirk. von Jodoform, Methylenjodid u. Jod auf N. (Gorboff u. Kessler) **41**, 224, 254, 257.
Nitraniline, Ueberführung der N. in Nitrothiophenole, resp. Amidothiophenole (Leuckart) **41**, 197.
Nitrile, Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von N. VI. Abhandl.: Zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen (Schwarze) **42**, 1; Einw. von Natriumalkoho-

laten auf N. das. S. 2; Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Propionitril u. Benzonitril das. S. 8; Einw. von Natrium auf Gemische von Nitrilen das. S. 9; synthetische Versuche das. S. 16.
Nitroazokörper, die Reductionsstufen der Nitrogruppe bei Reduction von N. mit alkoholischem Schwefelammonium (Willgerodt) 42, 49.
o-Nitroäthylanilin (Hempel) 41, 162.
o-Nitromethylanilin (Hempel) 41, 164.
o-Nitro-nitrosoalkylaniline (Hempel) 41, 167; Umwandlung derselben in Alkyl-o-amidophenylhydrazine das. S. 168.
Nitrosoverbindungen, zur Kenntniss der Einwirkung schwefliger Säure auf N. (M. Schmidt) 42, 156.

Octolacton (Gorboff u. Kessler) 41, 236.
Oxybenzoësäuren, Nitrirung der O. durch salpetrige Säure (Deninger) 42, 550.
Oxychinolin, über die Halogenalkylate von o-O. und p-O. (Claus u. Howitz) 42, 222.
o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, über o-O. (Claus u. Posselt) 41, 32; Einwirk. von Brom auf o-O. das. S. 36; Chlorderivate der o-O. das. S. 39.
p-Oxychinolin-Sulfonsäure, über p-O. (Claus u. Posselt) 41, 158.

Phenanthrenchinon, s. Ketone.
Phenoläther, Einw. des Phenylcyanates auf P. (Leuckart) 41, 311.
Phenole, Einwirkung des Phenylcyanates auf P. (Leuckart) 41, 318.
α-Phentriazin (Hempel) 41, 174. Einw. von Salpetersäure auf α-P. das. S. 177.
Phenylbenzoyl-o-benzoësäure, Versuche zur Condensation der P. (Elbs) 41, 145.
Phenylcyanat, über einige Synthesen mittelst P. (Leuckart) 41, 301; Einw. des P.s auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Bildung von Aniliden das. S. 306; Einwirkung des P.s auf Alkyläther der Phenole, Bildung von Aniliden das. S. 311; Einw. des P.s auf Phenole, Bildung von Carbaminsäureestern das. S. 318; Einw. des P.s auf nitrosubstituirte aromatische Amine und auf Amidophenole, Bildung substituirter Harnstoff u. Urethane das. S. 321.
o-Phenylendiamin, über Alkyl-o-P.e u. daraus hervorgehende Verbindungen (Hempel) 41, 161; Aethyl-o-P. das. S. 164; Acetäthyl-o-P. S. 165; Aethenyläthyl-o-P. das. S. 166; Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acet-äthyl-o-P. das. S. 167; Umwandl. der Alkyl-o-nitronitrosoaniline in Alkyl-o-amidophenylenhydrazine das. S. 168; Acetylverbindungen der letzteren das. S. 172; Umwandlung des Acet-o-amidophenylmethylhydrazins in Phentriazin das. 174; α-Methylphentetrazin das. S. 176.
p-Phenylendiamin, Ueberführung des Monoacetyl-p-P.s in p-Acetamidothiophenol, p-Acetamidophenyldisulfid, p-Amidophenyldisulfid, und in Dithiohydrochinon (Leuckart) 41, 202; Ueberführung des Dimethyl-p-P.s in Dimethyl-p-amidothiophenol das. S. 206.
Phosphorsalzglas, über das Verhalten der Kieselsäure u. ihrer Verbindungen im P.e (Hirschwald) 41, 360.
Piazin, über einige P.-abkömmlinge (Abenius) II. Einwirkung von Chromsäure auf Diacidihydropiazinderivate in Eisessiglösung 41, 79; III. Dichlordiacipiazine das. S. 83.
α-Picolin, über α-P. (Stoehr) 42, 420.
Polyazoverbindungen, Methode zur Darstellung von P. (Willgerodt) 41, 563.
Polymerisation, Beiträge zur Kenntniss der P. von Nitrilen. VI. Abhandl.: Zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen (Schwarze) 42, 1.
Propionsäure, über die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl (R. Schmitt) 42, 568.
Propylbenzol, über die Sulfonsäuren des normalen P.s (Claus u. Welzel) 41, 152.
Pseudobutylen, über geometrische Isomerie der Bromderivate des P.s (Faworsky u. Debout) 42, 149.

Pyridin, zur Kenntniss des P.s u. seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin u. den Alkaloïden (Edinger) **41**, 341; Berichtigung hierzu auf einem Beiblatt.
Pyrocinchonsäure, Darstellung der P., (R. Otto u. Holst) **41**, 461.
Pyrocinchonsäure, üb. die Einw. von Phenylhydrazin auf das Anhydrid der P. (R. Otto u. Holst) **42**, 65 u. 67; Verhalten des Phenylhydrazins gegen das Chlorid der P. das. S. 72.

Raumerfüllung, über den Einfluss der R. auf den chemischen Process (Kehrmann) **42**, 134.
Rhodiumbasen, zur Constitution der Rh. (Jörgensen) **41**, 429; **42**, 906.

Salol, über Abkömmlinge des S.s (Knebel) **42**, 158.
Schwefel, über eine neue Methode der Bestimmung des S.s in unorganischen Sulfiden (Jannasch) **41**, 566.
Schwefelsäure, über eine Fehlerquelle bei Sch.-Bestimmungen (E. von Meyer) **42**, 270.
Silberwismuthglanz, üb. künstlichen S. (Schneider) **41**, 414.
Stereochemie, Beitrag zur Kenntniss der St. von Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe (Willgerodt) **41**, 526; zur Kenntniss der St. isomerer Stickstoffverbindungen (Willgerodt) **42**, 63. S. a. Raumerfüllung.
Strychnin, über St. (Stoehr) **42**, 399.
Sulfide, über eine neue Methode der Bestimmung des Schwefels in unorganischen S.n (Jannasch) **41**, 566.
Sulfoncarbonsäuren, Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren u. S. bestehenden Beziehungen (Rössing) **41**, 369.
Sulfonsäure, über o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure (Claus u. Posselt) **41**, 32; über die S.n des normalen Propylbenzols (Claus u. Welzel) das. S. 152; über p-Oxychinolin-S. (Claus u. Posselt) das. S. 158.
Sulfonsäurecyanide, Untersuchungen über S. (Hebenstreit) **41**, 97; Benzolsulfoncyaminsäure u. deren Salze das. 98 u. ff.; α- u. β-Naphtalinsulfoncyaminsäure u. deren Salze das. S. 106 u. ff.; Aethylsulfoncyaminsäure u. deren Salze das. S. 114 u. ff.; Zersetzung der freien Säuren das. S. 118.

Terpenylsäure, über T. und deren trockne Destillation (Amthor u. G. Müller) **42**, 385.
Thiocarb-o-amidophenol, Beitrag zur Kenntniss des Th.s (von Chelmicki) **42**, 440; über einige Derivate aus der Reihe des Th.s (Seidel) **42**, 445.
Thiophenole, s. Mercaptane.
o-Tolidin, Ueberführung des o-T.s in Ditolyldisulfhydrat (Leuckart) **41**, 211.
Tribromchinoline, zur Kenntniss der T. (Claus u. Heermann) **42**, 327.
Trimethylen, über die Einwirkung des Chlors auf T. (Gustavson) **32**, 495.
Tritolylbenzol (Claus) **41**, 405.

Urethane, Bildung von U.n, s. Phenylcyanat.

Verbrennungswärmen, über die V. einiger organischer Isomeren (Ossipoff) **41**, 424.

Wismuth, Bemerkungen, das Atomgewicht des W. betreffend (R. Schneider) **42**, 553.

Zinkäthyl, über die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Z. (R. Schmitt) **42**, 568.
Zinkblende, Analyse von Z. (Jannasch) **41**, 570.

Autorenregister.

Abenius, P. W., über einige Piazinabkömmlinge (Schluss) **41**, 79.
Amthor, C., u. G. Müller, über Terpenylsäure u. deren trockne Destillation **42**, 385.

Bamberger, E., über die Constitution des Naphtalins (Entgegnung) **42**, 188.
Berend, L., u. C. Stoehr, über Brucin **42**, 415.
Blomstrand, C. W., der Monazit vom Ural **41**, 266.
Buddéus, W., über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid bei Gegenwart von Aethyläther **42**, 82.
Burstert, H., s. A. Claus u. H. Burstert.

Carrick, J. T., über ein Produkt der Condensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd **42**, 159.
Chelmicki, St. von, Beitrag zur Kenntniss des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols **42**, 440.
Claus, Ad., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. **41**, 32, 41, 48, 152, 285, 341, 396, 483, 552; **42**, 24, 110, 222, 233, 327, 458, 508, 517.
Claus, A., über Dichlor-α-naphtochinondichlorid **41**, 285; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone u. ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat **41**, 396, 483; **42**, 508; über die Constitution des Naphtalins **42**, 24; zur Constitution des Benzols **42**, 260; über die Constitution des Benzols u. des Naphtalins **42**, 458.
Claus, A., u. H. Burstert, über die Chlorirungsprodukte des Metaxylols **41**, 552.
Claus, A., u. P. Heermann, zur Kenntniss der Tribromchinoline **42**, 327.
Claus, A., u. H. Howitz, üb. die Halogenalkylate von o-Oxychinolin u. p-Oxychinolin **42**, 222.
Claus, A., u. G. Pollitz, über α-Bromchinolin **41**, 41.
Claus, A., u. M. Posselt, über o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure **41**, 32; üb. p-Oxychinolin-Sulfonsäure **41**, 158.
Claus, A., u. G. Runschke, üb. die Ortsbestimmung des durch directe Chlorirung entstehenden (4—6) Dichlor-m-Xylols und über einige Derivate desselben **42**, 110.
Claus, A., u. W. Ruppel, über Di-β-naphtylen-ketonoxyd **41**, 48.
Claus, A., u. H. Tersteegen, zur Kenntniss der Methylketone des Naphtalins **42**, 517.
Claus, A., u. A. Welter, über gebromte Derivate des Chinolins **42**, 233.
Claus, A., u. O. Welzel, über die Sulfonsäuren des normalen Propylbenzols **41**, 152.
Curtius, Th., u. H. Schulz, über Hydrazinhydrat u. die Halogenverbindung. d. Diammoniums **42**, 521.

Debout, C., s. A. Faworsky u. C. Debout.
Dehoff, H., über Nitro- u. Chlorderivate des β-Methyl-δ-oxychinazolins **41**, 368; **42**, 346.
Deninger, A., Nitrirung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure **42**, 550.

Eckhardt, F., s. C. J. Lintner u. F. Eckhardt.
Edinger, A., zur Kenntniss des Pyridins u. seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin u. den Alkaloiden **41**, 341.
Ekstrand, Å. G., zur Kenntniss der Naphtoësäuren **42**, 273.
Elbs, K., Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Anthracens und Anthrachinons **41**, 1, 121.

Faworsky, A., über das Dimethylacetylen u. dessen Tetrabromid **42**, 143.
Faworsky, A., u. C. Debout, üb. geometr. Isomerie der Bromderivate des Pseudobutylens **42**, 149.
Franke, E., über Benzolsulfon-o-amidobenzamid u. dessen Anhydrid **42**, 271.

Freer, P. C., über die Einwirk. von Natrium auf Aceton **42**, 470.
Fromme, J., Eukairit aus Argentinien **42**, 57.

Gorboff, A., u. A. Kessler, über die Einwirkung von Jodoform, Methylenjodid u. Jod auf Natriumisobutylat **41**, 224.
Gustavson, G., über die Einwirk. des Chlors auf Trimethylen **42**, 495; über die Ursachen der Reactionen in Gegenwart von Chlor- u. Bromaluminium das. S. 501.

Hebenstreit, P., Untersuchungen über Sulfonsäurecyamide **41**, 97.
Heermann, P., s. A. Claus u. P. Heermann.
Hempel, A., üb. Alkyl-o-phenylendiamine u. daraus hervorgehende Verbindungen **41**, 161.
Hermann, B., s. C. Willgerodt u. B. Hermann.
Heumann, K., Synthese des Indigos mittelst Phenylglycin **43**, 520.
Heuser, A., u. C. Stoehr, über methylirte Dipyridyle **42**, 429.
Hirschwald, J., über das Verhalten der Kieselsäure u. ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase **41**, 360.
Holst, G., s. R. Otto u. G. Holst.
Howitz, H., s. A. Claus u. H. Howitz.

Jannasch, P., über eine neue Methode d. Bestimmung des Schwefels in unorganisch. Sulfiden **41**, 566.
Jörgensen, S. M., zur Constitution der Kobaltbasen **41**, 429; zur Constitution der Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen **42**, 206.

Kehrmann, F., über den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Process **42**, 134.
Kehrmann, Fr., u. W. Tiessler, über die Einwirk. von salzsaurem Hydroxylamin auf Para-dioxy-p-chinone **41**, 87.
Kessler, A., s. A. Gorboff u. A. Kessler.
Knebel, W., über Abkömmlinge des Salols **42**, 158.
Krüger, R., über einige Derivate der Melidoessigsäure **42**, 473.

Langbein, H., s. F. Stohmann u. H. Langbein.
Lederer, L., eine neue Synthese von Indigo **42**, 383; über β-Brompropionaldehyd u. β-Brompropionsäure das. S. 384; zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure das. S. 565; Nachschrift das. S. 566.
Leuckart, R., eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane **41**, 179; über einige Synthesen mittelst Phenylcyanat **41**, 301; über die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone **41**, 330.
Lintner, C. J., u. F. Eckhardt, Studien über Diastase, III. Abhandl. **41**, 91.

Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer **42**, 1, 156, 158, 159, 267.
Meyer, E. von, Benzoylderivate des Acetonitrils **42**, 267; über eine Fehlerquelle bei Schwefelsäure-Bestimmungen das. S. 270.
Michael, A., Bemerkungen zu der Abhandlung von Goldschmidt u. Meissler über „Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen **42**, 19.
Müller, G., s. C. Amthor u. G. Müller.

Nef, J. U., die Constitution des Benzochinons **42**, 161.

Ossipoff, In., über die Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren **41**, 424.
Otto, R., u. G. Holst, zur Kenntniss des α-Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure **41**, 460; über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der Pyrocinchonsäure, α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure u. α-Dichlorpropionsäure, sowie auf das Chlorid der Pyrocinchonsäure **42**, 65.

Pollitz, G., s. A. Claus u. G. Pollitz.
Posselt, M., s. A. Claus u. M. Posselt.

Reformatzky, S., über das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol 41, 54; erstes Oxyd des vierwerthigen Alkohols aus Diallyl 41, 278.
Reformatzky, A., Untersuchung der Leinölsäure 41, 529.
Rössing, A., Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren u. Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogieen 41, 369.
Runschke, G., s. A. Claus und G. Runschke.
Ruppel, W., s. A. Claus u. W. Ruppel.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. S. zu Kasan 41, 54, 278, 529.
Schiff, S., s. C. Willgerodt u. S. Schiff.
Schmidt, M., zur Kenntniss der Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosoverbindungen 42, 156.
Schmitt, R., Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von Prof. R. Schmitt 42, 440, 445.
Schmitt, R., über die Bildung von propionsaurem Zink durch directe Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl (vorläufige Mittheilung) 42, 568.
Schneider, R., über künstlichen Silberwismuthglanz 41, 414; über das Verhalten des Kalium-Thalliumsulfids gegen Wasserstoff u. über einige Eigenschaften dieser Verbindung 42, 305; Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend 42, 553.
Schwarze, R., zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen 42, 1.
Seidel, P., über einige Derivate aus den Reihen des Carbonyl-o-amidophenols u. des Thiocarb-o-amidophenols 42, 445.
Stoehr, C., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel 42, 399, 415, 420, 429.
Stoehr, C., über Strychnin 42, 399; über α-Picolin u. α-Isobutylenpyridin 42, 420. S. a. L. Berend u. C. Stoehr, sowie A. Heuser u. C. Stoehr.
Stohmann, F., zur Abwehr 41, 574. Calorimetrische Untersuchungen. 21. Abhandlung: über die Beziehungen der Wärmewerthe der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe 42, 248; 22. Abhandlung (F. Stohmann H. Langbein): über die Fette u. einige Fettsäuren 42, 361.

Tersteegen, H., s. A. Claus u. H. Tersteegen.
Tiessler, W., s. Fr. Kehrmann u. W. Tiessler.

Weddige, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. W. 41, 161; 42, 271, 346.
Welter, A., s. A. Claus u. A. Welter.
Welzel, O., s. A. Claus u. O. Welzel.
Willgerodt, C. W., zur Kenntniss der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen 41, 291; Beitrag zur Kenntniss der Stereochemie von Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe 41, 526; Methode zur Darstellung von Azohydrazinen und Polyazoverbindungen (Vorläufige Mittheilung) 41, 563; die Reductionsstufen der Nitrogruppe bei Reduction von Nitroazokörpern mit alkoholischem Schwefelammonium 42, 49; zur Kenntniss der Stereochemie isomerer Stickstoffverbindungen (Entgegnung) 42, 63.
Willgerodt, C., u. B. Hermann, über Derivate des o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazins 42, 126.
Willgerodt, C., u. S. Schiff, Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms, Chlorisobuttersäuretrichlorids u. des Acetonchloroformäthers 41, 515.

Geschlossen am 27. November 1890.

1890. No. 22.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE. BAND 42.

SECHSTES HEFT.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Seite

Th. Curtius u. Schulz: Ueber Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diazoniums 521

A. Deninger: Nitrierung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure 550

R. Schneider: Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend 550

L. Lederer: Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure 562

R. Schmitt: Ueber die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl 565

Berichtigungen 569

Register 570

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Reine Chemicalien und Reagentien

für Wissenschaft, Pharmacie, Photographie und Technik

liefert den weitgehendsten berechtigten Anforderungen entsprechend

H. TROMMSDORFF,

chemische Fabrik, Erfurt.

Im Verlag von Joh. Ambr. Barth in Leipzig werden im Jahre 1891 weiter erscheinen:

Annalen der Physik und Chemie

Neue Folge,

unter Mitwirkung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin, insbesondere des Herrn H. von Helmholtz

herausgegeben von

G. Wiedemann.

Jahrgang 1891 = Neue Folge, Band 42. 43. 44.

Preis für den in 12 Heften ausgegebenen Jahrgang von drei starken Bänden 36 Mark.

☞ Aeltere Jahrgänge der Annalen der Physik kauft die Verlagsbuchhandlung zu angemessenen Preisen zurück und bittet um Angebote. ☜

Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie,

herausgegeben von G. und E. Wiedemann.

Band 15 = Jahrgang 1891.

Jährlich 12 Hefte. Preis 20 Mark.

Die Beiblätter enthalten bekanntlich von Fachgelehrten bearbeitete Berichte über die gesamte im laufenden Jahr erschienene physikalische Literatur des In- und Auslandes mit Ausnahme der in den „Annalen“ veröffentlichten Abhandlungen, deren Titel jedoch, zur Herstellung einer vollständigen physikalischen Bibliographie, in den Jahresregistern der Beiblätter aufgenommen sind.

Der sehr starken Zunahme des Umfanges halber musste der Preis vom Jahrgang 1887 ab auf 20 M. erhöht werden.

Die Bände 1—14 sind noch für 212 M. zu beziehen.

Abonnements-Einladung.

Mit Januar 1891 beginnt der 58. Jahrgang = Band 151. 152 des Journals für praktische Chemie, oder der Neuen Folge 43. 44. Band.

Das Journal für praktische Chemie wird fortfahren, wissenschaftliche Originalarbeiten aus dem Gesamtgebiete der Chemie zu veröffentlichen, welche dem Herausgeber dank der Mitwirkung eines ansehnlichen Kreises von Fachgenossen in zunehmender Reichhaltigkeit eingesandt werden. Der neue Jahrgang wird aber, um die einlaufenden Abhandlungen rascher und vollständiger zum Abdruck bringen zu können, [illegible] der ursprünglichen, bis zum Jahre 1870 [illegible] Einteilung in 24 Hefte (statt 22), von [illegible] einen Band bilden, zurückkehren.

Der vermehrten Bogenzahl entsprechend, wird der Jahrespreis von 22 ℳ auf 24 ℳ erhöht werden.

Wie seither werden die Hefte an keinen bestimmten Erscheinungstag gebunden sein, sondern während der Dauer des akademischen Semesters in kürzeren, während der Ferien dagegen in längeren Fristen ausgegeben werden.

Bestellungen (nur ganzjährig) bitten man bald [illegible] zugeben, da das 1. (Doppel-)Heft, welches Untersuchungen aus dem Gebiete der organischen, physikalischen, [illegible], sowie der theoretischen Chemie, u. a. Arbeiten von den Herren Prof. Stohmann, Curtius und aus den Laboratorien der Universitäten Freiburg, Bern, der technischen Hochschule Dresden u. [illegible] hält, zu Beginn des neuen Jahres erscheinen wird.

Leipzig, im Dezember 1890.

Hochachtungsvoll

Der Herausgeber: Dr. Ernst von Meyer.

Die Verlagsbuchhandlung: Johann Ambrosius Barth.

Mit einer Beilage von [illegible] (Rheinland).

[illegible]